Frankfurt a/m 1972.

K Jaeckel

1972

Die Bestimmung von kritischen Exponenten durch Messung der kritischen Opaleszenz an dem binären System Anilin-Cyclohexan bei verschiedenen Konzentrationen in der Nähe der kritischen Konzentration

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich

Physik

der

Johann Wolfgang Goethe - Universität

zu Frankfurt am Main

von

Klaus Jaeckel

aus Köln

Frankfurt am Main 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs
Physik der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. H. Thomas
Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. Dänzer
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. H. Thomas
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1972

Seite

3.8.5	Koppler und Stanzer	70
3.9	Hersteller und Reinigungsverfahren der Substanzen Anilin und Cyclohexan	72
4.	Auswertung	73
4.1.1	Korrekturen nach Snellius und Fresnel	73
4.1.2	Volumenkorrektur	74
4.1.3	Untergrundsstreuung	76
4.1.4	Intensitätsabschwächung	78
4.1.5	Vielfachstreuung	79
4.1.6	Schwerkraft	80
4.2	Variationsverfahren zur Ermittlung der gesuchten Parameter	84
4.3	Darstellung der Meßergebnisse	88
4.4	Bestimmung der kritischen Exponenten ν und γ ohne T_p-Verschiebung	101
4.4.1	Bestimmung der kritischen Exponenten ν und γ mit T_p-Verschiebung und die Spinodaltheorie	109
4.4.2	Abschätzung des kritischen Exponenten δ	118
4.4.3	"Flat - Top"	119
4.5	Zusammenfassung	121
	Literaturverzeichnis	123

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523706_0024

1. Einleitung

1.1. Geschichtlicher Überblick

Im neunzehnten Jahrhundert gelang es in genialer Weise, vieles experimentelle Material über den Aufbau der Materie mit Hilfe der Newton'schen Mechanik und dem atomistischen Weltbild zu ordnen. (1) Dabei entwickelten sich zwei grundlegende Forschungsrichtungen. Die eine untersuchte die Struktur der elementaren Bausteine der Materie, die andere beschäftigte sich mit den Eigenschaften kollektiver Zustände der Atome. Für den gasförmigen Zustand wurden für die Kollektivzustände der Atome in der idealen Gasgleichung und der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung erste wesentliche Aussagen gemacht. Van der Waals (2) stellte für reale Gase erstmals 1873 eine Zustandsgleichung auf. Diese Zustandsgleichung enthielt als ausgezeichneten Punkt den kritischen Punkt, der experimentell das erste Mal von Avenarius (3) in Lichtstreumessungen gefunden wurde. Das starke Anwachsen der Intensität der Lichtstreumessung in der Nähe des kritischen Punktes wird kritische Opaleszenz genannt. Eine erste umfassende Theorie dieser Erscheinung wurde von Einstein (4) und Smoluchowski (5) aufgestellt. Ornstein und Zernike (6) entwickelten bald darauf eine Theorie, die auch die Winkelabhängigkeit der Intensität der Lichtstreuung bis heute noch sehr gut beschreibt.

Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts entdeckte man bei der Untersuchung der Struktur der Atome neue Phänomene, die zur Begründung der Quantenmechanik führten. Aber nicht nur in dem Bereich der Elementarteilchenphysik, sondern auch auf dem Gebiet der kollektiven Zustände der Atome sind in diesem Jahrhundert völlig neue Erkenntnisse gewonnen worden. Eine Richtung ist das Gebiet der Phasenübergänge und der kritischen Erscheinungen. Neue Entdeckungen sind z.B. der Ferromagnetismus,

die Supraleitung, das superfluide Helium und Umordnungen in Festkörpern. Man nimmt heute an, dass all diese Phänomene genauso wie Phasenübergänge in Gas-Flüssigkeitssystemen und binären Flüssigkeitsgemischen mit einem ähnlichen Formalismus beschrieben werden können (7). Dieser Hypothese liegt die Annahme zugrunde, dass die spezielle Wechselwirkung der einzelnen Atome untereinander keine entscheidende Rolle spielt, sondern dass kollektive Phänomene die kritischen Erscheinungen hervorrufen.

1.2. Kurze Einführung in die Probleme der kritischen Phänomene

An Hand der van der Waals'schen Gleichung möchte ich einen kurzen Überblick über das Phänomen des Phasenüberganges und des kritischen Punktes geben (8). Um Phasenübergänge von Einkomponentenflüssigkeiten beschreiben zu können, schlug van der Waal zwei Korrekturen an der idealen Gasgleichung vor:

1. Dem Eigenvolumen der Moleküle wird dadurch Rechnung getragen, dass sich das Gesamtvolumen V des Gases um b verringert. Dieses entspricht der Annahme eines hard core - Potentials.
2. Die Anziehung der Moleküle wirkt sich wie eine Erhöhung des Druckes aus.

Statt der idealen Gasgleichung

$$P \cdot \frac{1}{\varrho} = R \cdot T \qquad (1.1)$$

gilt die van der Waals'sche Gleichung

$$(P + a\varrho^2) \cdot \left(\frac{1}{\varrho} - b\right) = R\,T \qquad (1.2)$$

[P Druck, V Volumen, R allgemeine Gaskonstante, a,b van der Waals'sche Konstanten, N Teilchenzahl, N_{AV} Loschmidtsche Zahl, $\varrho = \frac{N}{N_{AV} \cdot V}$].

Die Gleichung (1.2) kann auch folgendermassen dargestellt

werden

$$P = \frac{R \cdot T \cdot \varrho}{1 - \varrho} - a\varrho^2 \qquad (1.2)$$

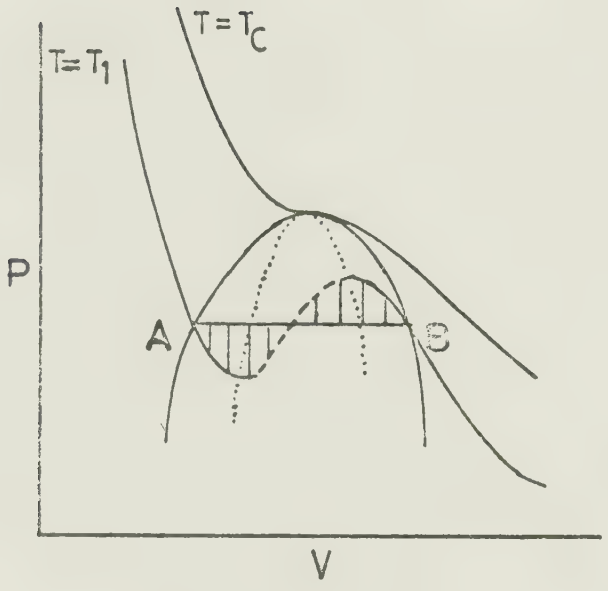


Abb. 1

In Abb. 1 sind die van der Waals'schen Isothermen für verschiedene Temperaturen T oberhalb und unterhalb des kritischen Punktes T_c eingezeichnet. Für $T < T_c$ hat die originale van der Waals'sche Isotherme ein Maximum und ein Minimum. Der Druck und das chemische Potential sind in den Punkten A und B gleich gross. Zwischen den Punkten ist die reale physikalische Isotherme eine waagerechte Gerade. Längs der Linie ist der Zustand des Systems beschrieben durch eine Superposition der flüssigen und der gasförmigen Phase. Die Bedingung für das chemische Potential $\mu_A = \mu_B$ ist aequivalent der Maxwell'schen Annahme, dass die schraffierten Flächen oberhalb und unterhalb der Linie gleich gross sind. Wenn wir die Punkte A und B für verschiedene Isothermen ver-

binden, erhalten wir die Koexistenzkurve. Das Maximum der Koexistenzkurve ist der kritische Punkt. Die Stücke der originalen van der Waals'schen Isothermen zwischen A und dem Minimum und zwischen B und dem Maximum beschreiben den metastabilen Zustand des Systems. Es sind Nichtgleichgewichtszustände, die durch Überhitzung bzw. Unterkühlung physikalisch realisierbar sind. Die Kurve, die die verschiedenen Maxima und Minima der Isothermen verbindet, ist die spinodale Kurve. Das Maximum der spinodalen Kurve ist wieder der kritische Punkt. Die spinodale Kurve gibt die äusserste Grenze des metastabilen Gebietes an. Der kritische Punkt ist dadurch ausgezeichnet, dass verschiedene thermodynamische Grössen im kritischen Punkt singulär werden. So gehen z.B. die spezifische Wärme und die isotherme Kompressibilität für den Gasflüssigkeitsübergang gegen unendlich. Experimentell sind die Singularitäten der Kompressibilität und der spezifischen Wärme durch folgende Potenzgesetze darstellbar.

$$K_T = A'_\gamma \cdot |T - T_c|^{-\gamma} \qquad (1.3a)$$

$$C_V = A_\alpha \cdot |T - T_c|^{-\alpha} \qquad (1.3b)$$

Ebenfalls ist experimentell festgestellt, dass der Verlauf der Koexistenzkurve und der kritischen Isotherme durch weitere Potenzgesetze beschrieben wird

$$|\varrho - \varrho_c| = A'_\beta \cdot |T - T_c|^{\beta} \qquad (1.3c)$$

$$|p - p_c| = A'_\delta \cdot |\varrho - \varrho_c|^{\delta} \qquad (1.3d)$$

Wie ich noch zeigen werde, gibt die van der Waals'sche Theorie für diese Exponenten die Werte, die in Tabelle 1 angegeben sind.

Die aus der van der Waals'schen Theorie abgeleiteten und experimentell gefundenen Werte stimmen in erster Näherung gut überein. Die Werte, die aus dem drei-dimensionalen Ising-Modell

gewonnen werden, liefern bis heute die beste Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten (Kap. 2.4). In Tabelle 1 sind die aus den verschiedenen theoretischen Modellen ermittelten Werte aufgezeichnet (9).

Parameter	Weiss'sche Theorie	Ising-Modell	
		2-D	3-D
	1/2	1/8	0,313 ± 0,004
	3	15	5,2 ± 0,15
	1	7/4	1,250 ± 0,001
	0	1/4	0,056 ± 0,008
	1/2	1	0,643 ± 0,0025
	Diskontinuität	0	$0,0 \leq \alpha \leq 0,25$

Tabelle 1 (9)

Die jeweils experimentell bestimmten Exponenten haben fast den gleichen Wert nicht nur für den Gas-Flüssigkeitsphasenübergang, sondern auch z.B. für den Phasenübergang des Ferromagnetismus und des Zweikomponentensystems. Die Scaling-law Hypothese gibt verschiedene Relationen an, in der die vielen kritischen Exponenten auf nur zwei freie Parameter zurückgeführt werden (Kap. 2.5) In Kapitel 2 werden diese einzelnen Theorien kurz besprochen.

Da in der Nähe des kritischen Punktes die isotherme Kompressibilität stark anwächst, entstehen grosse Dichtefluktuationen. Mit Lichtstreumessung kann man das Anwachsen der isothermen Kompressibilität beobachten, weil der Brechungsindex sich proportional zur Dichte verhält (Kap. 2.6). In dieser Arbeit werden Lichtstreumessungen am binären Flüssigkeitsgemisch Anilin-Cyclohexan beschrieben. Rice und Attack (10) haben aus ihren Messungen der Koexistenzkurve auf eine Anomalie für das System Anilin-Cyclohexan geschlossen (Abb. 2). Das flache Stück

in der Nähe von T_c in Abb. 2 kann durch kein einfaches Potenzgesetz beschrieben werden. Wenn diese experimentellen Ergebnisse richtig wären, fiele die Universalität des Formalismus fort, der bisher zur Beschreibung von Phasenübergängen gültig ist. Insbesondere wäre die Scaling-law Hypothese falsch. Wie ich in dieser Arbeit zeigen werde, werden die Ergebnisse von Rice durch unser Experiment nicht bestätigt.

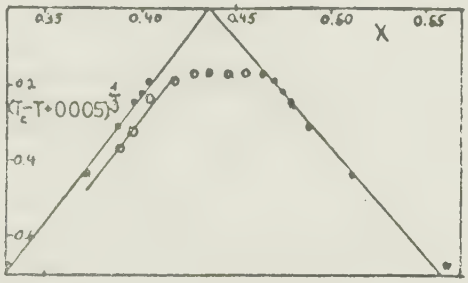


Abb. 2: Koexistenz für Anilin-Cyclohexan, Molenbruck für Anilin aufgetragen gegen $T - T_c$. Offene Kreise, direkte Messung der Konzentration; die schwarzen Kreise wurden durch Dichtemessungen erhalten (10).

Darüberhinaus sind in früheren Experimenten an dem System Anilin-Cyclohexan bei Lichtstreumessungen Anomalien von Chow (11) Pebeye et al. (12) und Mc Intyre (13) gefunden worden. Chu (14) hat in späteren Experimenten an diesem System gezeigt, daß diese Anomalien in einem Temperaturabstand ΔT vom kritischen Punkt T_c $\Delta T \geqslant 0.24$ [°C] nicht bestehen. In unseren Messungen konnten wir ebenfalls für ΔT $0.003 \leqslant \Delta T \leqslant 0.3$ °C keine Anomalien von den erwarteten Ornstein-Zernike Geraden feststellen.

2. Theoretischer Teil

2.1 Das Ising-Gitter

Beste theoretische Voraussagen für die kritischen Exponenten liefert das Ising-Modell (15). Das Ising-Modell ist ein einfaches Modell, die Struktur einer ferromagnetischen Substanz zu beschreiben. Es macht folgende Annahmen:

1. An jedem Gitterpunkt R_i befindet sich ein Spin-Elektron mit dem magnetischen Moment $\mu_0 = \hbar \cdot e \cdot (2mc)^{-1}$
   [$\hbar$ Dirac'sches Wirkungsquantum, e Elementarladung, m Masse des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit].

2. Der Spin ist entweder in die positive oder in die negative z-Richtung ausgerichtet. Bei Anwesenheit eines äusseren Magnetfeldes liegt die z-Achse in Richtung dieses Feldes.

3. Die Wechselwirkungsenergie v_{ij} zwischen den Spins an der Stelle R_i und R_j ist nur für nächste Nachbarn ungleich null. Sie hängt weiter nicht von i und j ab und ist dem Betrag nach gleich $\frac{\varphi}{a}$
   Mit $v(q) = \sum_{i,j} v_{ij} \exp(\imath q(R_i - R_j)$ gilt für $q = 0$ $v(0) = -\frac{\varphi z}{2}$.

   [z Zahl der nächsten Nachbarn]

Wir können auf Grund von Annahme 2 jedem Elektron an der Stelle R_i eine Zahl μ_i zuordnen, die den Wert +1 oder -1 hat, je nachdem ob der Spin des Elektrons in Richtung des äusseren Magnetfeldes H oder in entgegengesetzter Richtung ausgelenkt ist.
Ich führe folgende Definitionen ein:
[n_r = Zahl der Spins in Richtung von H, n_ℓ = Zahl der Spins in entgegengesetzter Richtung von H, Gesamtzahl der Spins $n = n_r + n_\ell$].
Der Mittelwert R der μ_i ist also

$$R = \frac{1}{n} \sum_i \mu_i = \frac{n_r - n_\ell}{n} = \frac{2n_r - n}{n} \qquad (2.1)$$

Ist M die in z-Richtung gemessene Magnetisierung und $M_0 = \mu_0 n$ die „Sättigung, bei der alle Spins in gleicher Richtung stehen, so ist R die relative Magnetisierung

$$R = \frac{M}{M_0} \tag{2.2}$$

Die Energie des ganzen aus n Spins bestehenden Systems ist bei Anwesenheit eines in z-Richtung angelegten Magnetfeldes

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \mu_i \sum_{K_i} \vartheta_{iK} \mu_K - \mu_0 H \sum_{i=1}^{n} \mu_i \\ E &= -\frac{\varphi}{4} \sum_{i=1}^{n} \mu_i \sum_{K_i} \mu_K - \mu_0 H \sum_{i=1}^{n} \mu_i \end{aligned} \tag{2.3}$$

Darin bedeutet $\sum_{K_i}$ Summation über alle nächsten Nachbarn des Atoms. Die Zustandssumme ergibt sich mit $\beta = (KT)^{-1}$ zu

$$Z = \sum_{\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_j = \pm 1} e^{-\beta E(\mu_1 \ldots \mu_n)} \tag{2.4}$$

wobei über alle μ_j unabhängig voneinader summiert wird.

Durch eine Änderung der Begriffsbedeutung kann man erreichen, dass das Ising-Modell auch andere Systeme als ein ferromagnetisches System - z.B. ein Gitter-Gas - beschreibt (8a, 16). Das Gitter-Gas ist ein System von Zellen. In jeder Zelle kann sich entweder ein Teilchen oder kein Teilchen befinden. Dem Spin Wert $\mu_i = +1$ entspricht eine Zelle, die mit einem Teilchen besetzt ist, dem Spin Wert $\mu_i = -1$ eine leere Zelle.

$$\varepsilon_i = \frac{1 + \mu_i}{2} = \begin{cases} +1 & \text{besetzte Zelle} \quad \mu_i = +1 \\ 0 & \text{leere Zelle} \quad \mu_i = -1 \end{cases} \tag{2.5}$$

Daraus folgt

$$\mu_i = 2\varepsilon_i - 1 \tag{2.5a}$$

Für die Dichte ϱ gilt

$$\varrho = \frac{n_r}{m} = \frac{R+1}{2} \tag{2.5b}$$

Die Teilchenzahl ist gegeben durch $N = m\sum_{\lambda=1}^{m} \varepsilon_\lambda = n_r$. Setzen wir Gl. (2.5a) in (2.3) ein, so erhalten wir

$$E = -2\sum_{\lambda,\gamma} v_{\lambda\gamma}\varepsilon_\lambda\varepsilon_\gamma - 2(\mu_0 H - v(0))N + \text{const.} \tag{2.5c}$$

Mit dieser Gleichung wird die Zustandssumme (2.4) zur grossen Zustandssumme für das Gitter-Gas, wenn wir das chemische Potential μ durch

$$\mu = 2KT(\mu_0 H - v(0)) \tag{2.5d}$$

definieren.

Eine binäre Flüssigkeit kann auf ähnliche Weise dargestellt werden. Es gibt in der Natur keinen völlig anisotropen Ferromagneten, wie im Ising-Gitter angenommen wird. Zur genauen Strukturbeschreibung von Flüssigkeiten ist das Gas-Gitter Modell ebenfalls ungeeignet. Dennoch liefert das Ising-Modell in Übereinstimmung mit den Experimenten sehr gute Werte für die kritischen Exponenten, weil es bei der Beschreibung der Phänomene im kritischen Gebiet nicht auf die spezielle Wechselwirkung zwischen den Molekülen ankommt, sondern auf Ordnungsphänomene, die sich über viele Moleküle erstrecken. Um die prinzipiellen Strukturen dieses Ordnungsphänomens besser zu verstehen, werde ich in den nächsten beiden Kapiteln zwei verschieden gute Näherungsmöglichkeiten für das Ising-Gitter beschreiben, bevor ich die Lösung für das exakt berechnete zwei-dimensionale und die Näherungsrechnungen für das drei-dimensionale Ising-Gitter darstelle.

2.2 Weiss'sche Näherung

Ich gehe wieder von den Annahmen des Ising-Modelles aus. Das innere Feld H_i auf den Spin μ_i ist gegeben durch folgende Gleichung (16)

$$H_i = \mu_0^{-1} \sum_j v_{ij} \mu_j + H \tag{2.6}$$

Für den Mittelwert des inneren Feldes H_i gilt

$$\langle H_i \rangle = \mu_0^{-1} \sum_j v_{ij} \langle \mu_j \rangle + H \tag{2.7}$$

Die Weiss'sche Näherung besteht nun in der Annahme, dass der Mittelwert von $\langle \mu_j \rangle$ nicht von dem Index j abhängt, d.h. dass $\langle \mu_j \rangle$ durch die relative Magnetisierung R ersetzt werden kann. Diese Näherung vernachlässigt, dass der Mittelwert von $\langle \mu_j \rangle$ in der Realität davon abhängen wird, ob der Spin μ_i den Wert +1 oder -1 hat. Für Gl. (2.7) gilt

$$\langle H_i \rangle = \mu_0^{-1} \sum_j v_{ij} R + H = \mu_0^{-1} v(0) R + H \tag{2.8}$$

v(o) ist gegeben durch die Fouriertransformation von v_{ij} für q = 0

$$v(q) = \sum_{i,j} v_{ij} \exp(iq(R_i - R_j)) \tag{2.9}$$

Mit den Methoden der statistischen Mechanik gilt für $\langle \mu_i \rangle$

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\sum_{\mu_1 \cdots \mu_n = \pm 1} \mu_i \exp(-\beta \mu_i H)}{\sum_{\mu_1 \cdots \mu_n = \pm 1} \exp(-\beta \mu_i H)} \tag{2.10}$$

Die Weiss'sche Näherung besteht jetzt darin, dass H_i durch den Mittelwert $\langle H_i \rangle$ in Gl. (2.10) ersetzt wird.

$$R \equiv \langle \mu_i \rangle = \frac{\sum_{\mu_i = \pm 1} \mu_i \exp(-\beta \mu_i \langle H_i \rangle)}{\sum_{\mu_i = \pm 1} \exp(-\beta \mu_i \langle H_i \rangle)} = \frac{\exp(\beta \langle H_i \rangle) - \exp(-\beta \langle H_i \rangle)}{\exp(\beta \langle H_i \rangle) + \exp(-\beta \langle H_i \rangle)} \tag{2.11}$$

$$= \tanh\left[\beta\left(\mu_0^{-1} v(0) R + H\right)\right]$$

Aus dieser Gleichung kann man im Prinzip die Magnetisierung als Funktion der Temperatur und des äusseren Magnetfeldes lösen.

Wir setzen das Argument des tgh gleich α und haben damit die berühmte Parameterdarstellung. Aus Gl. (2.11) wird

$$R = \tanh \alpha \qquad \text{Kurve I} \tag{2.12a}$$

$$R = \alpha \frac{T}{T_c} - \frac{\mu_0 H}{K T_c} \qquad \text{Kurve II} \tag{2.12b}$$

wo

$$T_c = \frac{\varphi z}{2K} \tag{2.12c}$$

ist. Die Gleichungen (2.12a) und (2.12b) lassen sich graphisch lösen (Abb. 3)(15).

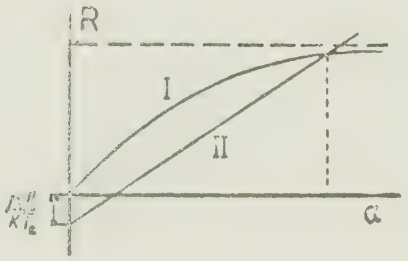


Abb. 3

Für ein spezielles H und T ist der numerische Wert für R durch den Schnittpunkt der beiden Kurven gegeben, die durch die Gl. (2.12a) und (2.12b) bestimmt werden. Für H = 0 findet man auf diese Weise für $T > T_c$ R = 0 und für $T < T_c$ $R \neq 0$. T_c ist die kritische oder Curie-Temperatur.
Entwickelt man $\tgh \alpha \approx \alpha - 1/3\ \alpha^3$, so erhält man sofort aus Gl. (2.12a) und (2.12b) die kritischen Exponenten für die Potenzgesetze[(1.3a) - (1.3d)] für die entsprechenden magnetischen Grössen. Die Werte für die kritischen Exponenten sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Ergebnisse der Weiss'schen Theorie lassen sich auf das Gitter-Gas mit Gl. (2.5a) - (2.5d) übertragen. Wir erhalten analog zu Gl. (2.11)

$$(2\varrho - 1) = \tfrac{1}{4}\, g\, h\left[(\beta/2)(4\varrho\, v(0) + \mu)\right] \qquad (2.13)$$

Aus Gl. (2.13) lässt sich die van der Waals'sche Gleichung (1.2) mit b = 1 ableiten [siehe auch (16)].
Die Weiss'sche Theorie und die van der Waals'sche Theorie entsprechen sich also. Folglich gelten für die van der Waals'sche Theorie auch die gleichen kritischen Exponenten wie für die Weiss'sche Theorie. Die kritischen Exponenten, die für die "mean field" Näherung hergeleitet wurden, stimmen mit den experimentellen Messungen nicht ganz überein. Dennoch liefern die Weiss'sche und die van der Waals'sche Theorie eine grobe Erklärung für den Ferromagnetismus und die Phasenübergänge bei Flüssigkeiten. Bessere theoretische Ergebnisse in Übereinstimmung mit experimentellen Messungen können nur dann erwartet werden, wenn die "mean field" Näherung durch realistischere Näherungen ersetzt werden.

2.3 Die Ornstein - Zernike Theorie

Die Weiss'sche Theorie wird durch die Annahme gewonnen, dass das exakte lokale Magnetfeld durch den Mittelwert $\sum R$ ersetzt werden kann (16). Wenn der Spin im Zentrum des Ringes den Wert +1 hat, werden die Spins in unmittelbarer Nachbarschaft im Mittel eher den Wert +1 als den Wert -1 annehmen. Durch Einführung einer Korrelationsfunktion $\langle \mu_i \mu_j \rangle$ zwischen dem Spin i und j haben Ornstein und Zernike dieses Phänomen erstmals beschrieben. Im folgenden setze ich voraus, dass der Spin 1 in z-Richtung ausgerichtet ist. Wenn kein äusseres magnetisches Feld wirkt, ist das innere magnetische Feld, das auf Spin 2 wirkt, gegeben durch

$$H_2\big|_{\mu_1=+1} = v_{12}\mu_1 + \sum_{j\neq 1} v_{2j}\mu_j = v_{12} + \sum_{j\neq 1} v_{2j}\mu_j\mu_1 \qquad (2.14)$$

Die O.Z.-Theorie geht von der Annahme aus, dass in Gl. (2.14) $H_2\big|_{\mu_1=+1}$ durch den Mittelwert ersetzt werden kann.

$$\langle H_2\rangle_{\mu_1=+1} = v_{12} + \sum_{j\neq 1} v_{2j}\langle \mu_1\mu_j\rangle \qquad (2.14a)$$

Diese Näherung ergibt für den Mittelwert der Korrelationsfunktion $\langle \mu_1 \mu_2 \rangle$

$$\langle \mu_1\mu_2\rangle \equiv \langle \mu_2\rangle_{\mu_1=+1} = \tanh\left[\beta \langle H_2\rangle_{\mu_1=+1}\right] \qquad (2.15)$$

Entwickelt man den tgh, dann erhält man nach Substitution von (2.14a).

$$\langle \mu_1\mu_2\rangle = \beta v_{12} + \beta \sum_{j\neq +1} v_{2j}\langle \mu_1\mu_j\rangle \qquad (2.15a)$$

Die Gleichung (2.15a) kann durch den Formalismus von Fouriertransformationen weiter aufgelöst werden. Dabei wird die Translationsinvarianz des Systems vorausgesetzt

$$v(q) \equiv \sum_j v(R_i - R_j) \exp\left[iq(R_i - R_j)\right]$$

$$g(R_i - R_j) \equiv \langle \mu_i \mu_j \rangle \equiv g(R_j - R_i) \tag{2.16}$$

$$g(q) \equiv \sum g(R_i - R_j) \exp\left[iq(R_i - R_j)\right]$$

q ist die Wellenzahl der ersten Brillouin Zone des reziproken Gitters. Mit Hilfe dieser Gleichungen (2.16) wird (2.15a) zu

$$g(q) = \frac{\beta v(q)}{1 - \beta v(q)} \tag{2.17}$$

Wir können dieses Ergebnis leicht durch die Definition der Fouriertransformation der Spin Variablen μ_i umschreiben

$$\mu(q) \equiv \mu_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \mu_j \exp\left[iqR_j\right]$$

Für $T > T_c$ und für das äussere Magnetfeld $H = 0$ ist $\langle \mu_q \rangle = 0$
Andererseits ist für die Lichtstreuung (Kap. 2.7) in der Nähe des kritischen Punktes die Fluktuationsfunktion $\langle |\mu_q|^2 \rangle$ sehr wichtig.

$$\langle |\mu_q|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \mu_i \mu_j \rangle \exp\left[iq(R_i - R_j)\right]$$

$$= \frac{1}{N}\left[\sum_i \langle \mu_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \mu_i \mu_j \rangle \exp\left[iq(R_i - R_j)\right]\right] \tag{2.18}$$

$$= 1 + g(q)$$

Mit Gl. (2.17) wird Gl. (2.18)

$$\langle |\mu_q|^2 \rangle = \frac{1}{1 - \beta v(q)} \tag{2.19}$$

Obwohl für $T > T_c$ bei $H = 0$ $\langle \mu_q \rangle = 0$ ist, macht sich im kritischen Gebiet der kritische Punkt schon dadurch bemerkbar, dass die Korrelationsfunktion $\langle |\mu_q|^2 \rangle$ ungleich Null ist. Im folgenden will ich zeigen, dass die Korrelationsfunktion (2.19) am kritischen Punkt divergiert. Dazu wird $v(q)$ in eine Taylorreihe für kleine q-Werte - d.h. für grosse $(R_i - R_j)$-Werte - entwickelt. Weiterhin nimmt man in der O.Z.-Theorie an, dass man die Taylorreihe nach dem quadratischen Glied abbrechen darf. Aus Symmetriegründen ist der erste Ordnungsterm null. Für den Ferromagnetismus und die Flüssigkeiten hat die Funktion $v(q)$ bei $v(o)$ ein Maximum

$$v(q) = v(0) - \alpha q^2 \qquad \alpha = -\left.\frac{\partial^2 v}{\partial q^2}\right|_{q=0} \geq 0 \qquad (2.19a)$$

Damit wird mit $\beta v(0) \equiv \frac{T}{T_c}$ für $T > T_c$

$$\langle |\mu_q|^2 \rangle = \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T} + \alpha q^2} \equiv \frac{D}{\chi^2 + q^2} \qquad (2.20)$$

wobei

$$D = \text{const. und } k = \chi^{-1} = \sqrt{\frac{\alpha}{T - T_c}}$$

ist. Aus Gleichung (2.20) wird das Verhalten der Korrelationsfunktion $\langle \mu_1 \mu_2 \rangle$ ermittelt

$$g(R_1 - R_2) \equiv \langle \mu_1 \mu_2 \rangle \cong \frac{\exp[-k|R_1 - R_2|]}{|R_1 - R_2|} \qquad (2.21)$$

k ist die Korrelationslänge und ergibt ein weiteres Potenzgesetz (siehe Tabelle 1)

$$k = A'_\nu |T - T_c|^{-\nu} \qquad \nu = 1/2 \text{ für Ornstein-Zernike} \qquad (2.22)$$

mit $\gamma = 1$ für die Weiss'sche Näherung

Durch dieses Potenzgesetz für K werden die Spin-Korrelationen [Gl. (2.21)] am kritischen Punkt, $K \to \infty$, unendlich lang reichweitig. An dieser Stelle sei noch gesagt, dass die kritische Temperatur in der O.Z.-Theorie und der Weiss'schen Theorie dieselbe ist. Diese Ergebnisse lassen sich leicht wieder auf das Gittergas übertragen. Denn aus Gl. (2.19) folgt für die Dichtefluktuationen

$$\langle |\varepsilon_q|^2 \rangle = \frac{1}{4} \langle |\mu_q|^2 \rangle = \frac{1}{4(1 - \beta v(q))} \tag{2.23}$$

Für Gl. (2.23) gilt das gleiche Potenzgesetz (2.22) bis auf einen konstanten Faktor. Die Form der O.Z.-Gleichung (2.20) ist durch viele Experimente bestätigt worden, wobei der Wert $\nu = \frac{1}{2}$ nicht ganz stimmt. Dennoch ist aus theoretischen Gründen, die zuerst von Green (17) formuliert wurden, von Fisher (18) eine Modifikation der O.Z.-Gleichung (2.20) angegeben worden.

$$\langle |\mu_q|^2 \rangle = \frac{D}{(\chi^2 + q^2)^{1-\frac{\eta}{2}}} \tag{2.24}$$

η ist ein zusätzlicher Parameter und hat nach Abschätzung den Wert $\eta = 0{,}056$. Da der η-Wert sicherlich sehr klein ist, konnte zwischen der Gleichung (2.20) und der Gleichung (2.24) auf Grund der Fehlergrenzen bisher in den meisten Experimenten nicht unterschieden werden (Näheres z.B. Dissertation U. Majer (19)).

2.4 Ising-Modell

Onsager und Kaufmann (20) gelang es, die Zustandssumme für das zweidimensionale Isinggitter ohne äusseres Magnetfeld exakt auszurechnen. Die Matrizenmethode, die diese Berechnung ermöglichte, möchte ich für das lineare eindimensionale Isinggitter vorführen (15). Für das Isinggitter gelten die in Kapitel 2.1 gemachten Voraussetzungen. Ich betrachte eine Kette von N Punkten, die zu einem Ring zusammengeschlossen sind. Mit Gl. (2.3) gilt dann für die Energie

$$E = -\frac{\varphi}{2}\left[\mu_1\mu_2 + \mu_2\mu_3 + \dots \mu_N\mu_1\right] - \mu_0 H\left[\mu_1+\mu_2+\dots+\mu_N\right] \qquad (2.25)$$

$$E = -\left[\left(\frac{\varphi}{2}\mu_1\mu_2 + \frac{\mu_0 H}{2}(\mu_1+\mu_2)\right) + \left(\frac{\varphi}{2}\mu_2\mu_3 + \frac{\mu_0 H}{2}(\mu_2+\mu_3)\right) + \dots\right]$$

und für die Zustandssumme

$$Z = \sum_{\mu_1,\mu_2,\dots\mu_N} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \qquad (2.26)$$

Es wird die zweireihige symmetrische Matrix $A = \begin{pmatrix} A_{++} & A_{+-} \\ A_{-+} & A_{--} \end{pmatrix}$ eingeführt, wobei

$$A_{\mu_1\mu_2} = \exp\left[-\frac{1}{2}\beta\left(\varphi\mu_1\mu_2 + \mu_0 H(\mu_1+\mu_2)\right)\right]$$

ist. Wie sich leicht zeigen lässt, gilt dann für die Zustandssumme

$$Z = \mathrm{tr}\, A^N \qquad (2.27)$$

Transformieren wir die Matrix A auf Hauptachsen, so gilt mit den Eigenwerten ξ_1 und ξ_2

$$Z = \xi_1 + \xi_2$$

ξ_1 und ξ_2 sind Funktionen von der Temperatur T und dem Magnetfeld H. Im eindimensionalen Fall ist für alle $T > 0$ und H einer der beiden Eigenwerte immer grösser als der andere - z.B. ξ_1. Im thermodynamischen Grenzübergang findet man für die freie Energiedichte f

$$f = \lim_{N\to\infty} \frac{F}{N} = \lim_{N\to\infty} -\frac{KT}{N} \ln\left(\xi_1^N + \xi_2^N\right)$$

$$= -\frac{KT}{N} \ln\left(\mathrm{Max}\left\{\xi_1^N, \xi_2^N\right\}\right)$$

$$= -KT \ln(\xi_1)$$

Für den Fall, dass in verschiedenen Gebieten des Phasenraumes nicht immer derselbe Eigenwert der grösste ist, erhält man auf dem Rand zwischen diesen Gebieten für den thermodynamischen Grenzübergang eine nicht-analytische Funktion. Der Rand gibt die Phasengrenze zwischen den einzelnen Phasen wieder.

Im zweidimensionalen Fall für H = 0 haben Onsager und Kaufmann das System auf ähnliche Weise analysiert und haben gezeigt, dass eine Phasenumwandlung auftritt. Demgemäss ergibt sich das bekannte Phasendiagramm für Ferromagnete. Die kritischen Exponenten sind in Tabelle 1 für das zweidimensionale Gitter angegeben. Das dreidimensionale Isinggitter lässt sich nicht exakt, sondern nur näherungsweise lösen (21, 22). Die Ergebnisse für diese Näherungsverfahren sind ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt. Die kritischen Exponenten, die mit den Näherungsansätzen für das dreidimensionale Isinggitter berechnet wurden, stimmen sehr gut mit den experimentellen Messungen der kritischen Parameter überein. Ein detaillierterer Vergleich zwischen den theoretischen Voraussagen und den experimentellen Messungen ist in mehreren Review Artikeln (7, 9, 23) vorgenommen worden und würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

2.5 Scaling-Law Hypothese

Die Näherungsrechnungen für das dreidimensionale Isinggitter ergeben die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen der kritischen Exponenten. Obwohl die Annahmen des Isinggitters und des Gas-Gittermodells die Strukturen in der Natur nur sehr grob wiedergeben, führt das Ising-Modell in der Nähe des kritischen Punktes zu guten Voraussagen, weil es auf die speziellen molekularen Wechselwirkungen bei Phasenübergängen im kritischen Gebiet nicht ankommt.

Es gelingt durch die Scaling-Law Hypothese, die Vielzahl der kritischen Exponenten auf wenige Exponenten zu reduzieren (24, 25). Die Scaling-Law Hypothese geht von der Annahme aus, dass die thermodynamischen Potentiale verallgemeinerte homogene Funktionen sind. f ist eine verallgemeinerte homogene Funktion, wenn es Konstanten a und b gibt, sodass für alle λ

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y)$$

gilt (26).
Für den Ferromagneten ist die Scaling-Law Annahme, dass die Gibbs'sche Funktion G(T, H) eine verallgemeinerte homogene Funktion von H und $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$ ist.

$$G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda G(\varepsilon, H) \tag{2.28}$$

Die Scaling-Law Hypothese macht keine Aussage über die Werte für die beiden Konstanten a und b. Allerdings verknüpft diese Annahme alle kritischen Exponenten als Funktionen der Parameter a und b. Um dies zu zeigen, differenziere ich Gl. (2.28) nach H bei T = const.

$$\frac{\lambda^b \partial G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H)}{\partial(\lambda^b H)} = \frac{\lambda \partial G(\varepsilon, H)}{\partial H} \tag{2.29}$$

Da $M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T$ ist, folgt

$$M(\varepsilon, H) = \lambda^{b-1} M(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) \tag{2.30}$$

Für H = 0 gilt das Potenzgesetz (1.3c) allgemein: $M \propto (-\varepsilon)^{\beta}$
Setzen wir $\lambda = (-\frac{1}{\varepsilon})^{\frac{1}{a}}$, so folgt aus (2.30)

$$\beta = \frac{1-b}{a} \tag{2.31}$$

Da für die Magnetisierung bei $\varepsilon = 0$ und $H \to 0$ gilt $M(0,H) \propto H^{\frac{1}{\delta}}$ erhält man für δ auf ähnliche Weise

$$\delta = \frac{b}{1-b} \tag{2.32}$$

Weitere Gleichungen lassen sich aus Gl. (2.29) für die kritischen Exponenten ableiten. Man kann die Parameter a und b aus Gl. (2.31) und (2.32) ausrechnen. Wenn also zwei kritische Exponenten bekannt sind, können unter der Annahme der Scaling - Law Hypothese a und b und deshalb alle weiteren Exponenten berechnet werden.

Die Scaling-Law Hypothese ist eine Annahme. Die folgende Darstellung soll diese Annahme plausibel machen (9). Ausgangspunkt der Betrachtung ist wieder das Ising-Modell in der Nähe des kritischen Punktes. Im kritischen Gebiet erstreckt sich die Korrelationslänge κ über sehr viele Gitterkonstanten a_o. Ich teile das Gitter in Zellen mit der Länge $L \cdot a_o$ ein, wobei folgende Bedingung erfüllt sein soll

$$a_o \ll L a_o \ll \kappa \tag{2.33}$$

Auf Grund der Grösse der Korrelationslänge κ durch Gleichung (2.33) möchte ich weiterhin annehmen, dass alle Spins einer Zelle in gleicher Weise ausgerichtet sind. Jeder Zelle wird ein neuer Spin $\tilde{\mu}_i$ zugeordnet. Für die einzelnen Zellen gelten wieder die gleichen Bedingungen wie für das Isinggitter mit

$$\tilde{H}_{ZELLE} = L^{x} H \quad ; \quad \tilde{\varepsilon} = L^{y} \varepsilon \tag{2.34}$$

Ausserdem müssen wir voraussetzen, dass die Gibbs'schen Funktionen für beide Zellen ähnlich sind. Daher gilt

$$G(\tilde{\varepsilon}, \tilde{H}) = L^{d} G(\varepsilon, H) \tag{2.35}$$

[d Dimensionalität]
Mit Gl. (2.34) und (2.35) erhalten wir

$$G(L^{y}\varepsilon, L^{x}\varepsilon) = L^{d} G(\varepsilon, H) \tag{2.36}$$

Gl. (2.36) hat die gleiche Form wie die Scaling-Law Hypothese (2.28) mit $L^{d} = \lambda$, a = y/d und b = x/d. Der Unterschied besteht darin, dass L nicht jeden beliebigen Wert annehmen darf, sondern durch Bedingung (2.33) beschränkt ist. Dennoch möchte ich betonen, dass diese Art der Herleitung einige weitere Annahmen macht, die nicht unbedingt bei Gültigkeit der Scaling-law Hypothese gelten müssen. Andererseits ist die Annahme physikalisch plausibel, dass in der Nähe von T_c ein Isinggitter durch ein Raster von Zellen aufgeteilt werden kann.

2.6 Lichtstreuung

Wir haben die Phänomene in der Nähe des kritischen Punktes mit einer Lichtstreuapparatur untersucht. Im folgenden wird eine Formel abgeleitet, die eine Relation zwischen der Intensität des Streulichtes und der Dichtekorrelationsfunktion angibt (26, 27, 28). Deshalb wird die allgemeine Definition der Dichtekorrelationsfunktion eingeführt. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen an der Stelle r_i zu finden, ist gegeben durch

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} \delta(r - r_i) \tag{2.37}$$

Die Paarverteilungsfunktion $\langle n(r)\ n(r')\rangle$ gibt die bedingte Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen an der Stelle r zu finden, wenn ein Teilchen an der Stelle r' ist. Damit gilt für die Korrelationsfunktion $g(r - r')$

$$g(r-r') = \langle n(r)\, n(r')\rangle - n^2 \tag{2.38}$$

$n = N/V$ [N Gesamtzahl der Teilchen]

Für $r - r' \to \infty$ gilt: $\langle n(r)\ \ n(r')\rangle = n^2$ und deshalb

$$g(\infty) = 0,$$

wenn wir uns nicht am kritischen Punkt befinden. Wir erhalten für die Korrelationsfunktion das gleiche Verhalten wie in Kapitel 2.5.

Bei Lichtstreumessungen an Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes gehen wir davon aus, dass es sich um quasielastische Streuung handelt.

$$|q| = 2\, k \sin\frac{\Theta}{2} \qquad k = |\vec{k}_0| = |\vec{k}_s| \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

[k_0 Wellenzahl für einfallenden Strahl, k_s Wellenzahl für gestreuten Strahl]

Dann gilt für die Streustrahlung an dem System

$$J(q) = \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N} a_i(q) \right|^2 \right\rangle$$

$a_j(q)$ ist die Streuamplitude des Teilchens j. Die Lichtstreuung tritt durch einen Phasenfaktor zwischen den einzelnen Teilchen auf. Dieser Phasenfaktor ist exp $[i \cdot q \cdot (r_j - r_i)]$ und wird verursacht durch die Differenz der optischen Weglängen. Mit

$$a_j(q) = a_1(q) \exp\left[i q (r_j - r_1)\right]$$

wird

$$J(q) = \left\langle \left| a_1(q) \sum_{j=1}^{N} \exp\left[i q (r_j - r_1)\right] \right|^2 \right\rangle$$

$$= |a_1(q)|^2 \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N} \exp\left[i q r_j\right] \right| \right\rangle$$

Unter der Voraussetzung, dass keine Korrelation zwischen den einzelnen Teilchen besteht, gilt

$$J^0(q) = N |a_1(q)|^2$$

Für die Länge ℓ der Moleküle, an denen das Licht gestreut wird, gilt $\ell \ll \lambda$. Deshalb ist in unserem Fall $a_1(q)$ unabhängig von q. Es folgt deshalb

$$\frac{J(q)}{J^0(q)} = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N} \exp\left(i q r_j\right) \right|^2 \right\rangle \qquad (2.39)$$

Die Dichteverteilung n(r) [(2.37)] hat als Fouriertransformation

$$n(q) \equiv \int dr \exp(i q r)\, n(r) = \sum_{j=1}^{N} \exp(i q r_j)$$

und darum wird Gl. (2.39)

$$\frac{J(q)}{J^0(q)} = \frac{1}{N} \left\langle |n_q|^2 \right\rangle \qquad (2.40)$$

Die Fouriertransformierte $\langle |n_q|^2 \rangle$ ist gleich $\langle |\mu_q|^2 \rangle$ in Gl. (2.20). Setzen wir Gl. (2.20) in Gl. (2.40) ein, so erhalten wir die Ornstein-Zernike Formel

$$\frac{J(q)}{J^0(q)} = \frac{D}{\chi^2 + q^2} \qquad (2.41)$$

Für die modifizierte Ornstein-Zernike Theorie ergibt sich mit Gl. (2.24)

$$\frac{J(q)}{J^{0}(q)} = \frac{D}{\left(\chi^2 + q^2\right)^{1-\frac{\eta}{2}}} \qquad (2.42)$$

3. Experimenteller Aufbau der Apparatur

3.1 Kurzer Überblick über den Aufbau der Lichtstreuapparatur

Wir untersuchten die Phänomene im kritischen Gebiet an binären Flüssigkeitsgemischen. Ich habe in Kapitel 2.2 und 2.3 gezeigt, dass die Ergebnisse des Ising-Modells mit denen des Gitter-Gases aequivalent sind. Es besteht ebenfalls eine weitreichende Analogie zwischen Einkomponenten und binären Systemen. Allgemein ist der kritische Punkt definiert als der Punkt, an dem die Differenz aller Eigenschaften der beiden koexistierenden Phasen verschwindet. Für eine einkomponentige Flüssigkeit ist der kritische Punkt dadurch bestimmt, dass die zweite und dritte Ableitung der freien Energie A nach dem Volumen null ist (29).

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial^2 V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (3.1)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial^3 V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad (3.1a)$$

Für den kritischen Punkt einer binären Flüssigkeit gilt analog für das Gibbs'sche Potential und die Konzentration x_2 [Mol %] mit $-\Delta = \mu_2 - \mu_1$ [μ_1, μ_2 chemisches Potential der ersten und zweiten Komponente]

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \Delta}{\partial x_2}\right)_{T,p} = 0 \qquad (3.2)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_2^3}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial^2 \Delta}{\partial x_2^2}\right)_{T,p} = 0 \qquad (3.2a)$$

Während Gl. (3.1) und (3.1a) einen einzigen kritischen Punkt für ein Einkomponentensystem beschreiben, ist durch die Gl. (3.2) und (3.2a) eine Linie von kritischen Punkten beschrieben. Der Anstieg der kritischen Linie ist gegeben durch $(dp/dT)_{x=x_c}$ Für die binären Flüssigkeiten bewirken kleine Änderungen des

Druckes p nur minimale Verschiebungen der kritischen Temperatur (30,31). Deshalb haben Zweikomponenten-Flüssigkeiten gegenüber Einkomponenten-Flüssigkeiten den Vorteil, dass nur die Temperatur und nicht noch zusätzlich der Druck konstant gehalten werden muss. Bei Lichtstreumessungen z.B. durch Chu und Kao (32,33) ist der kritische Exponent γ schon auf 25% genau an dem System Decan-Chlorex und Dodecan-Chlorex bestimmt worden. Dennoch wiederholten wir diese Messungen mit dem Ziel, einen signifikanten experimentellen Befund zu erhalten, ob der kritische Exponent η in Gl. (2.42) ungleich null ist. Aus Gl. (2.42) ist ersichtlich, dass die Streuintensität bei sehr kleinem χ und q-Werten stark anwächst. In diesem Fall ist eine Abschätzung des Wertes von η mit eindeutigen Fehlergrenzen zu erzielen. Dieses wird experimentell folgendermassen verwirklicht:

a) q ist durch folgende Gleichung bestimmt $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\Theta}{2}$
Um die Messungen bei kleineren q-Werten vorzunehmen, verwendeten wir erstens die grösste sichtbare Wellenlänge $\lambda = 6328$ Å. Zweitens achteten wir bei der Konstruktion der Lichtstreuapparatur darauf, dass der kleinstmögliche Streuwinkel Θ gegenüber früheren Lichtstreuapparaturen verkleinert wird (34).

b) Für χ gilt Gleichung (2.22) $\chi \propto |T-T_c|^{\gamma}$
Um zu möglichst kleinen χ-Werten zu gelangen, wählten wir Temperaturintervalle, in der die Mehrzahl der eingestellten Temperaturen näher an T_c liegen als in früheren Experimenten (32). Daher ist eine sehr genaue Temperaturregelung notwendig. Unsere Temperaturgenauigkeit beträgt 10^{-3}[°C].

Bei der Konzipierung der Apparatur gingen wir davon aus, dass nicht nur Systeme mit schwachen Streuintensitäten wie Decan-Chlorex und Dodecan-Chlorex, sondern auch Systeme mit starken Streuintensitäten vermessen werden konnten. Auch bei einem Temperaturabstand $\Delta T \geq 0{,}1$ [°C] vom kritischen Punkt ist die Streuintensität in den gleichen Winkel bei dem System Anilin-Cyclohexan um etwa den Faktor 10 grösser als bei

Decan-Chlorex und Dodecan-Chlorex. Zusätzlich steigt in der Nähe des kritischen Punktes die Streuintensität stark an. Da die O.Z.-Gleichungen (2.41) und (2.42) nur für Einfachstreuung gelten, muss das Streuvolumen sehr klein gehalten werden, um Vielfachstreuung zu vermeiden. Da die von Chu (32) benutzten Zylinderküvetten den Durchmesser von 6 und 8 mm hatten, der aus optischen Gründen (Linseneffekte) nicht weiter verringert werden konnte, liessen wir Flachküvetten mit einem Durchmesser von 0,5 und 1,5 mm anfertigen.

Rice und Attack (10) hatten für das System Anilin-Cyclohexan bei der Vermessung der Koexistenzkurve ein "flat top" in der Nähe der kritischen Konzentration behauptet. Um in Lichtstreumessungen diese Anomalien zu testen, war es notwendig, dass bei verschiedenen Konzentrationen jeweils mehrere O.Z.-Geraden im Temperaturintervall $\Delta T < 10^{-2}[^{o}C]$ lagen [Kap.4.4]. Daher ist auch für die Vermessung des Systems Anilin-Cyclohexan eine sehr genaue Temperaturregelung erforderlich.

Auf Grund der sehr kleinen Streuvolumina sind die Streuintensitäten sehr gering. Dadurch benötigen wir einen leistungsstarken Sender und einen sehr rauscharmen Empfänger. Die bisher genannten Gesichtspunkte für die Konzeption des optischen Aufbaues der Apparatur sind in folgender Anordnung realisiert. Eine Skizze des optischen Teils der Apparatur ist in Abb. 4 gegeben:
Als Lichtquelle benutzten wir einen Helium-Neon Laser mit der Ausgangsleistung von 10 [mW] im Multimodenbetrieb, einer Wellenlänge $\lambda = 6328\ [^{o}\text{A}]$ und einen Strahldurchmesser von 2 mm. Die Divergenz des Laserstrahls beträgt 2 Sekunden. Der Empfänger ist eine im Roten hochempfindliche Photodiode, die zur Rauschunterdrückung auf -30 [°C] gekühlt wird. Der He-Ne - Laser und die Photodiode sind fest zueinander positioniert, sodass zusätzlicher Einfang von Störungen durch die Bewegung von Sender und Empfänger vermieden wird. Um dennoch Streulichtmessungen bei verschiedenen Winkeln vornehmen zu können, verwendeten wir, ein in Spezialanfertigung konstruiertes Prisma.

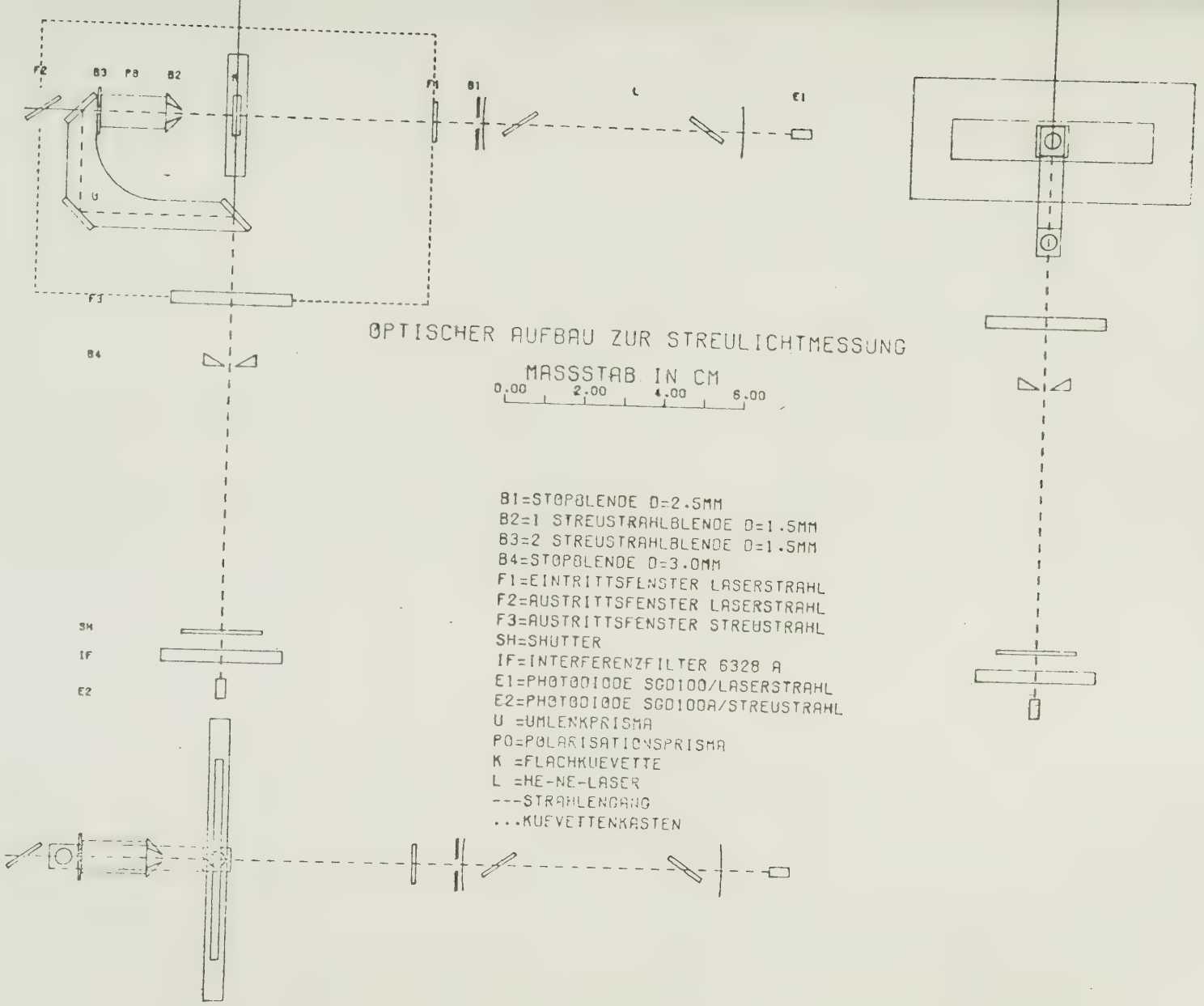
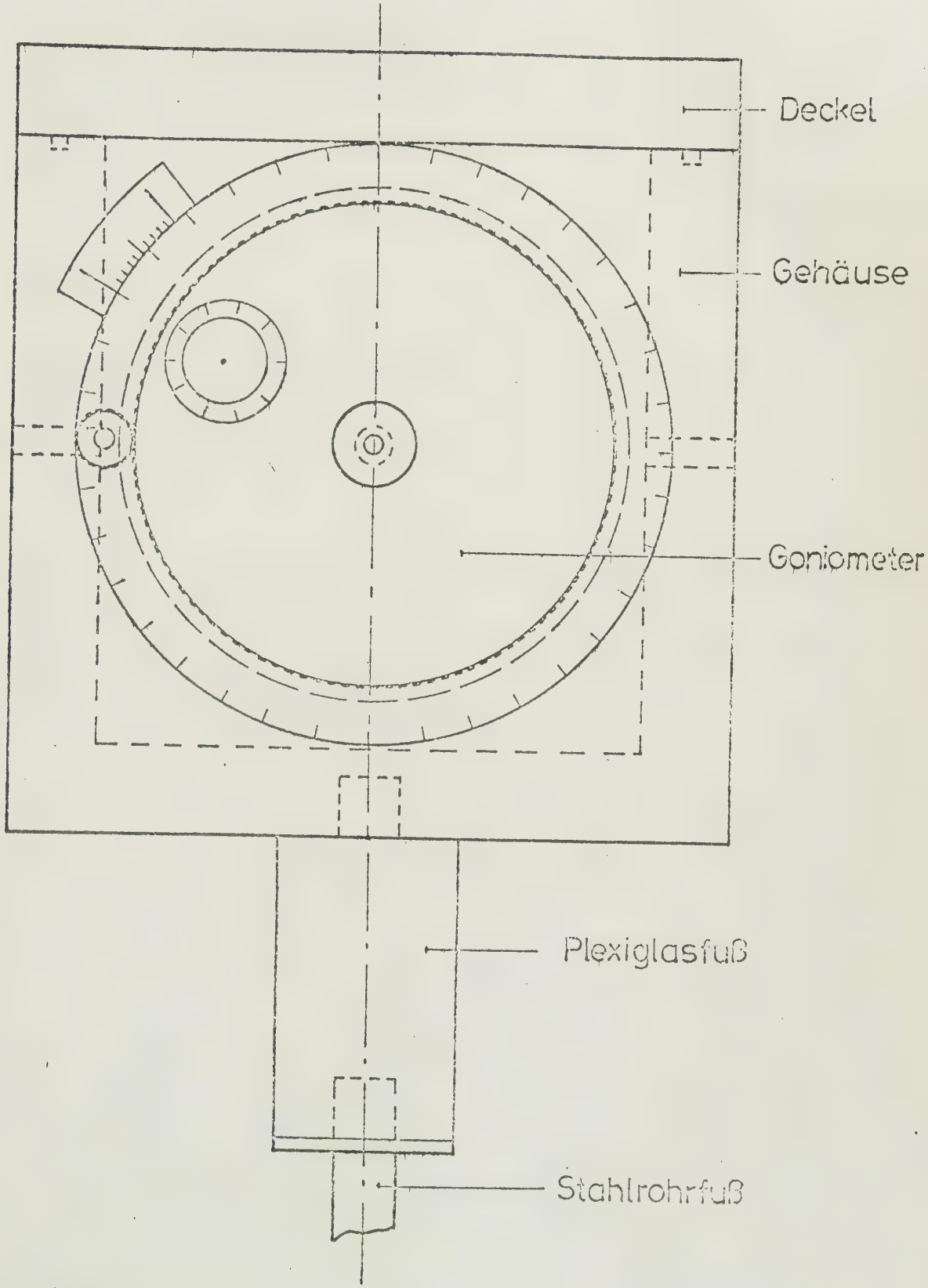

F2
B3
P0
B2
F1
B1
L
E1
U
F3
B4
SH
IF
E2
ØPTISCHER AUFBAU ZUR STREULICHTMESSUNG
MASSSTAB IN CM
0.00
2.00
4.00
6.00
B1=STØPBLENDE D=2.5MM
B2=1 STREUSTRAHLBLENDE D=1.5MM
B3=2 STREUSTRAHLBLENDE D=1.5MM
B4=STØPBLENDE D=3.0MM
F1=EINTRITTSFENSTER LASERSTRAHL
F2=AUSTRITTSFENSTER LASERSTRAHL
F3=AUSTRITTSFENSTER STREUSTRAHL
SH=SHUTTER
IF=INTERFERENZFILTER 6328 Å
E1=PHØTØDIØDE SGD100/LASERSTRAHL
E2=PHØTØDIØDE SGD100A/STREUSTRAHL
U =UMLENKPRISMA
PO=PØLARISATIONSPRISMA
K =FLACHKUEVETTE
L =HE-NE-LASER
---STRAHLENGANG
...KUEVETTENKASTEN

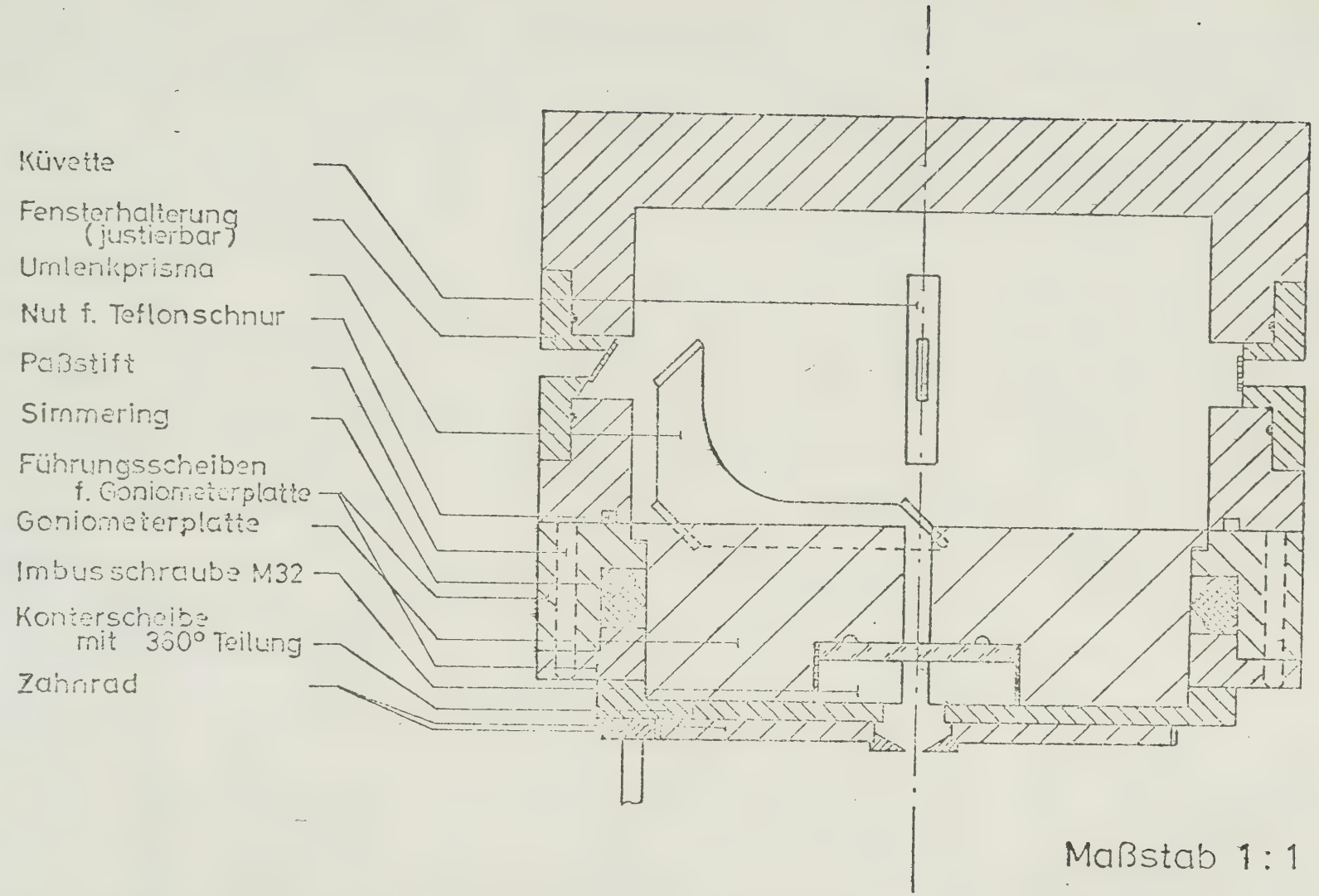
Abb. 4



Frontansicht

Maßstab 1:1

Abb. 4a



Draufsicht

Abb. 4b

Das Prisma ist auf einer Goniometerplatte mit dem Küvettenhalter für die Streuprobe und einem Polarisationsfilter montiert. Das Prisma lenkt das Streulicht für jeden beliebigen eingestellten Winkel in gleicher Weise ab. Durch dieses Prisma wird das Streulicht für jeden Winkel senkrecht auf die Photodiode gelenkt. Bei $7{,}2^{o}$ trifft der Laserstrahl die Blende 1 des Empfängersystems. Bei kleineren Streuwinkeln können deshalb keine Messungen durchgeführt werden. Die Winkelauflösung beträgt $0{,}5^{o}$.

Trotz der festen Positionierung von Laser und Photodiode und der Kühlung der Photodiode beeinflussen besonders bei kleinen Intensitäten oberhalb der Temperaturabstände $\Delta T > 10^{-2}[^{o}C]$ statistische Schwankungen des Nullpunktes des Galvanometerverstärkers die Messungen der Photodiodenströme. Da die Konstanten D und χ bzw. D, χ und η aus Gl. (2.41) bzw. Gl. (2.42) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gefittet werden, müssen sehr viele Messpunkte für eine eingestellte Temperatur aufgenommen werden, um die Fehlergrenzen der genannten Parameter klein zu halten. Wir wählten eine automatische Registrieranlage, mit der ohne weiteres z.B. 450 Messpunkte pro eingestellter Temperatur gespeichert werden konnten.

Der gesamte gestrichelte Teil in Abb. 4 ist von Öl umgeben. Das Öl hat zwei Funktionen:

1. Der Brechungsindex des Öls ist bis auf 2,7% an den Brechungsindex des Glases der Streuküvette angepasst. Dadurch werden die Korrekturen auf Grund des Snellius'schen Brechungsgesetzes und der Fresnel'schen Formeln sehr gering [Näheres Kap. 4.1.1].
2. Das Öl thermostatisiert die Streuprobe. Die Temperatur des Öles ist auf 10^{-3} $[^{o}C]$ genau eingestellt.

Bei diesen Lichtstreuexperimenten ist ein weiteres Problem die Untergrundsstreuung. Das vom Sender bestrahlte Volumen, das durch das Blendensystem des Empfängers erfasst wird, setzt sich aus dem Volumen der zu untersuchenden Streuflüssigkeit

und dem Volumen des Öles zusammen. Um die Untergrundsstreuung des Öles vernachlässigbar gering zu halten, wird es zur Reinigung fortwährend durch einen Filter gepumpt, dessen Porengrösse 1/60 der Wellenlänge des Lichtes beträgt. Durch diese fortwährende Filterung des Öles geben sich für die Temperaturregelung des Öles zusätzliche Probleme, die in den folgenden Kapiteln behandelt werden.

Zusammenfassend möchte ich noch einmal feststellen, dass die gesamte Streuapparatur sich aus drei Teilen zusammensetzt. Der optische Teil ist in der Dissertation von U. Majer (19) ausführlich beschrieben worden. Die Temperaturregelung die Temperaturmessung und die Registrierung der Photodiodenströme werden in dieser Arbeit besprochen.

3.2 Funktionsweise der Temperaturregelung

Aus der O.Z.-Formel (2.41) und der Gleichung $\chi \propto |T - T_c|^{\gamma}$ geht hervor, dass eine notwendige Voraussetzung für Streumessungen im kritischen Gebiet eine genaue Temperaturregelung und -messung ist. Da viele Streukurven in einem Temperaturabstand $\Delta T < 10^{-2}$ [°C] vom kritischen Punkt vermessen werden sollen, wird eine Temperaturregelung von einer Genauigkeit von 10^{-3} [°C] gefordert. Diese Genauigkeitsangabe für die Temperatur gilt sowohl für die Langzeitstabilität als auch für die Kurzzeitstabilität der Temperatur. In früheren Experimenten wurde die Lichtstreuapparatur in einem Ölbad mit einer grossen Wärmekapazität $\approx$60 [kJ/grd] eingebaut. Ein Thermostat mit einer Wärmekapazität von 60 [kJ/grd] ändert auf Grund einer Störung von 1 [W] seine Temperatur um 10^{-3} [°C] pro Minute. Es lassen sich leicht Regelgeräte anfertigen, die eine solche Störung kompensierend aussteuern. Dennoch haben wir den optischen Aufbau der Lichtstreuapparatur nicht in dem grossen Ölkessel untergebracht wie in der Streuapparatur von Chu (32). Den Hauptgrund habe ich im letzten Kapitel schon genannt. Die Ölmenge ist bei einem Wärmebad mit einer Wärmekapazität von 60 [kJ/grd] so gross, dass sie nicht extrem staubfrei gehalten werden kann. Zur Vermeidung von Untergrundstreuung haben wir uns für einen zweiten Ölkreislauf entschlossen. Ausserdem hat die Trennung des optischen Aufbaues von dem grossen Ölbad den Vorteil, dass die optische Anlage leichter justierbar wird. Darüber hinaus ist das Öl, das die optischen Bauelemente umgibt, nicht über Monate chemisch stabil. Es zerfällt mit der Zeit und muss nach einigen Wochen ausgewechselt werden, weil der Brechungsindex sich verschiebt. Das Auswechseln des Öles in einem kleinen Ölkreis ist leichter zu handhaben als in einem grossen Ölbad.

Aus den eben genannten Gründen wählten wir die folgende Konstruktion [Abb.5,5a]. In einem grossen Ölbad (1) mit einer Wärmekapazität des Öles von 47 [kJ/grd] bei Zimmertemperatur kann die Temperatur des Öles auf besser als 10^{-3} [°C] genau

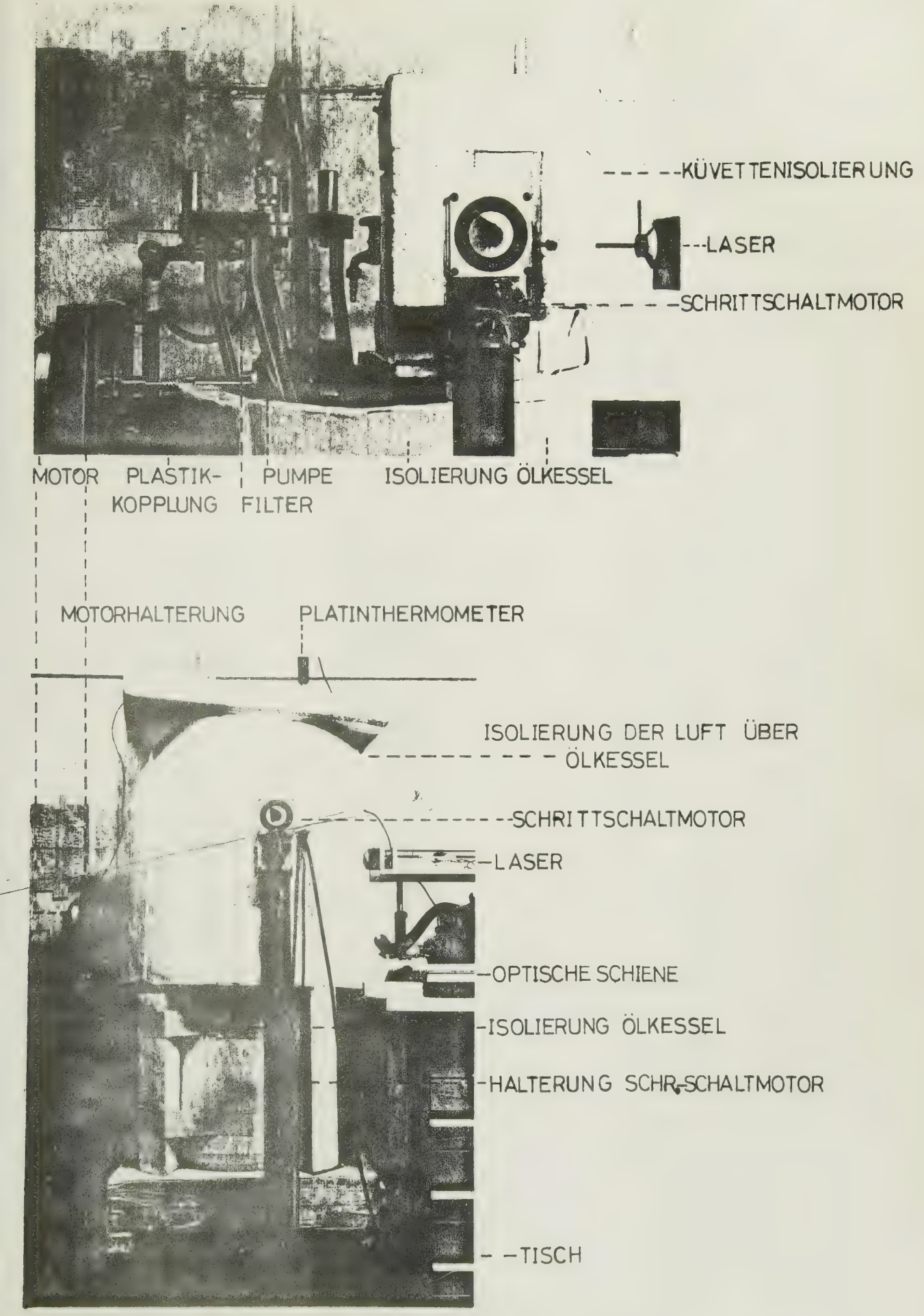

KÜVETTENISOLIERUNG
LASER
SCHRITTSCHALTMOTOR
MOTOR
PLASTIK-KOPPLUNG
PUMPE
FILTER
ISOLIERUNG ÖLKESSEL
MOTORHALTERUNG
PLATINTHERMOMETER
ISOLIERUNG DER LUFT ÜBER ÖLKESSEL
SCHRITTSCHALTMOTOR
LASER
OPTISCHE SCHIENE
ISOLIERUNG ÖLKESSEL
HALTERUNG SCHR-SCHALTMOTOR
TISCH

Abb. 5

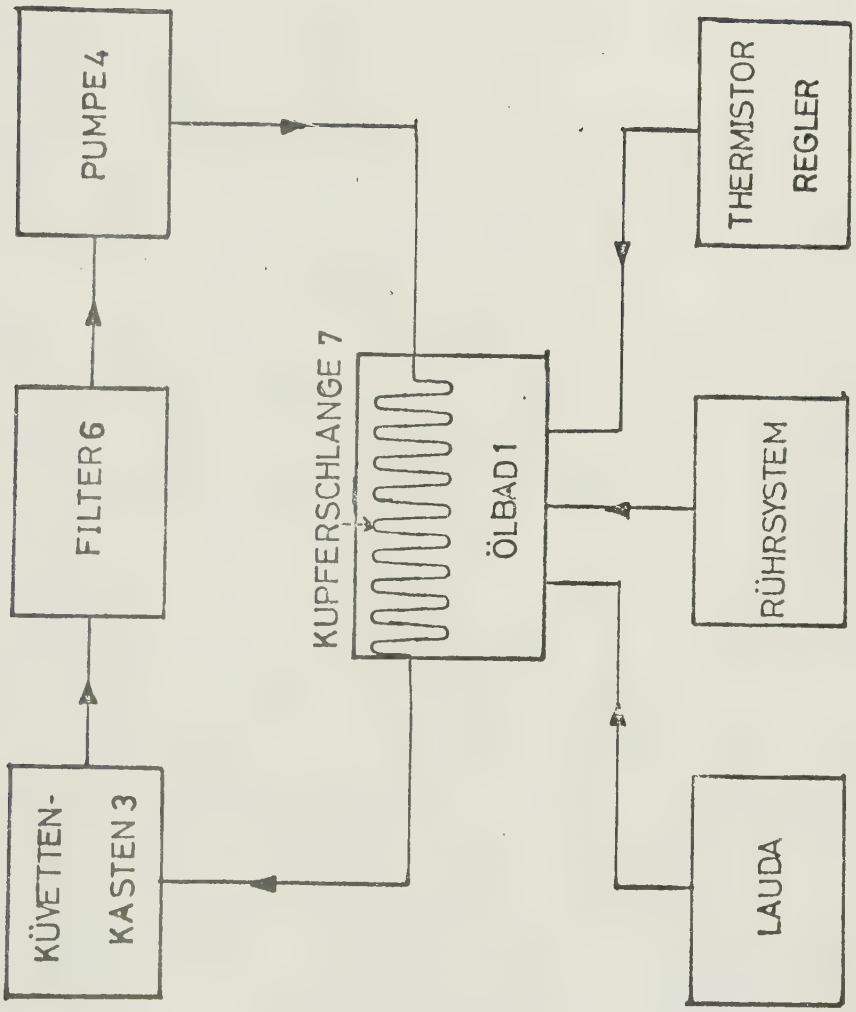

PUMPE 4
FILTER 6
KÜVETTEN-
KASTEN 3
KUPFERSCHLANGE 7
ÖLBAD 1
THERMISTOR
REGLER
RÜHRSYSTEM
LAUDA

Abb. 5a

Temperaturbereich von 20 - 40 [°C] eingestellt werden.
er Küvettenkasten (3) ist über einen zweiten Ölkreislauf
mit dem grossen Thermostaten (1) gekoppelt, dass in ihm
benfalls im gleichen Temperaturbereich und mit der gleichen
enauigkeit die Temperatur festgelegt ist. Das Öl (3) wird
Küvettenkasten mit 500[cm^3] Rauminhalt während 40 [sec]
nmal umgepumpt. Dabei wird der Druck in Pumpe (4) erzeugt.
s Öl wird durch den Filter (6) gereinigt und anschließend im Kessel (1)
eder thermostatisiert, indem es durch die 18 m langen Kup-
erschlangen (7) fliesst. Die gesamte Lichtstreuapparatur und
er Thermostat - ausschliesslich des Lasers,der beiden Motoren
ir Rührer und Pumpe und der Empfangsanlage - ist von einem
tyropormantel von 5 [cm] umgeben. Die Luft oberhalb des
ermostaten (1) wird von diesem aufgeheizt. Da Luft ein
ehr schlechter Wärmeleiter ist, können Temperaturgradienten
on 0,5 [°C] zur Temperatur des Thermostaten entstehen. Um
en Wärmeabfluss des Küvettenkastens an die Luft gering zu
alten, ist der Küvettenkasten nochmals mit einer Styropor-
chicht von 7 [cm] Dicke isoliert.

Bei der Trennung der Lichtstreuapparatur von dem Thermosta-
en treten folgende Schwierigkeiten auf. Eine auf 10^{-3} [°C]
enaue Temperaturregulierung im Küvettenkasten ist nur mög-
ch, wenn die Ankoppelung an den Thermostaten gut genug ist,
h. wenn die Umpumpgeschwindigkeit des Öls genügend schnell
t. Andererseits wird durch die Pumpe (4) die Temperatur des
s stark gestört. Diese Störung wird umso grösser, je höher
e Umpumpgeschwindigkeit ist, d.h. die Verweilzeit des Öls
Thermostaten muss entsprechend länger sein, um das Öl
eder an die Temperatur des Thermostaten anzugleichen.
eses wird dadurch erreicht, dass eine 18 [m] lange Kupfer-
hlange zum Wärmeausgleich benutzt wird. Das gesamte wärme-
echnische Problem kann nicht exakt berechnet werden. Folgende
ehr grobe Abschätzung beruht auf den Gleichungen (3.3) und
3.4):

Die Erwärmung von m [g] irgendeines homogenen Stoffes um erfordert die Wärmemenge $\bar{Q}$

$$\bar{Q} = c\, m\, \Delta T \qquad [c \text{ spezifische Wärme}] \qquad (3.3)$$

Die Wärmemenge, die pro Sekunde durch einen Querschnitt q bei einer Temperaturdifferenz ΔT über eine Strecke hindurchströmt, ist gegeben durch

$$Q = \lambda \cdot q \frac{\Delta T}{l} \qquad [\lambda \text{ Wärmeleitzahl}] \qquad (3.4)$$

Das pro Sekunde umgepumpte Volumen ΔV beträgt $\Delta V = 13$ [cm^3/sec]. Auf Grund der Temperaturdifferenz zwischen dem Küvettenkasten und der umgebenden Luft von 0,5 [°C] und der Wärmemenge, die durch ΔV pro Sekunde hinzugeführt wird, wird zwischen Küvettenkasten und Thermostat die Temperaturdifferenz auf $0{,}7 \cdot 10^{-3}$[°C] reduziert. Diese Temperaturdifferenz ist klein genug, um eine Kontrolle der Temperatur auf 10^{-3}[°C] im Küvettenkasten durch den Thermostaten zu gewährleisten.

Die Verweilzeit im Thermostaten bei 18 [m] Länge Kupferrohr mit dem Durchmesser von 0,6 [cm] beträgt für das pro Sekunde umgepumpte Öl- $\Delta V = 13$ [cm^3/sec]- bei laminarer Strömung 39 [sec]. Die Temperaturerhöhung von 0,14 [°C], die in der Pumpe erzeugt wird, kann nach Berechnung mit Gl. (3.4) im Thermostaten nach 67 [sec] bis auf $\Delta T = 10^{-3}$[°C] ausgeglichen werden. Da der Wärmeausgleich im wesentlichen durch Turbulenzen und nicht durch Wärmeleitfähigkeit verursacht wird, zeigt auch diese Abschätzung, dass die Temperaturstörung des Öls durch die Pumpe wieder ausgemittelt wird. Die Richtigkeit dieser Abschätzungen werden durch Testmessungen sowohl im Thermostaten als auch im Küvettenkasten bestätigt. Die Ergebnisse der Testmessungen werden in Kap. (3.8) dargestellt. Durch diese Konstruktion ist es möglich, sowohl das Öl, das die Streuküvette umspült, auf 10^{-3}[°C] zu thermostatisieren, als es auch von Staubpartikeln grösser als 1/60 der Wellenlänge zu reinigen.

3.3 Detaillierte Beschreibung des Thermostaten

Die Funktion des Thermostaten lässt sich zusammenfassend folgendermassen beschreiben. Das Ölbad dient als Thermostat des Ölkreislaufes, der die Streuküvette auf konstanter Temperatur hält. Die Temperatur des Thermostaten muss zeitlich und räumlich auf besser als $10^{-3}[^{o}C]$ genau eingestellt sein. Der mechanische Aufbau des Bades ist deshalb möglichst symmetrisch ausgelegt. Zur Wärmebilanz des Ölbades tragen ausser dem Wärmeabfluss an die Umgebung vier Regelkreise bei. Es sind das Rührsystem, das Pumpsystem, der Laudathermostat und der Thermistor-Regler. Die Temperatur wird auf ungefähr $10^{-2}[^{o}C]$ genau mit Hilfe des Laudathermostaten eingestellt, der je nach Wärmezufuhr von Rührer und Pumpe als Grundheizung bzw. -kühlung benutzt wird. Zur Feineinstellung der Temperatur auf $10^{-3}[^{o}C]$ wird der Thermistor-Regler verwendet. Im folgenden wird zuerst die mechanische Konstruktion des Ölbades und dann die einzelnen Regelkreise besprochen.

3.3.1 Mechanischer Aufbau des Thermostaten

Der mechanische Aufbau des Thermostaten ist schon in Abb. 5 angedeutet. Er besteht aus einem äusseren Topf aus 2[mm] V2A Stahl mit einem Innendurchmesser und einer Höhe von 350[mm]. In diesen ist ein 10 [mm] dicker Aluminiumtopf mit einem äusseren Durchmesser von 350 [mm] eingebaut. Da Aluminium ein guter Wärmeleiter ist, werden etwaige Temperaturschwankungen am Rande des Kessels sofort ausgeglichen. In den Boden ist eine Rührwelle von 16 [mm] Durchmesser aus V2A Stahl öldicht montiert. Der Topf steht auf einem Tisch aus V2A Stahl. In die Tischplatte sind drei feinverstellbare Beine zur Halterung des Thermostaten und eine Bohrung für die Rührerwelle eingelassen. Der Thermostat liegt nicht direkt auf den drei zur Halterung vorgesehenen Beinen, sondern zwischen den Beinen und dem Thermostaten befinden sich drei Teflonkugeln zur besseren Wärmeisolierung.

In dem Thermostaten sind spiralförmig Rohrheizkörper der Firma Conti-Elektron symmetrisch eingelassen. Die Länge der gesamten Heizschlangen beträgt 6 [m]. Der Abstand der Heizschlangen vom Rand des Aluminiumkessels wurde möglichst klein gewählt und beträgt ungefähr 1 [cm]. Die Rohrheizkörper bestehen aus Chrom-Nickelstahl. Die Typenbezeichnung lautet: Calogen Rohrheizkörper WR 85. Die Heizschlangen sind mit dem Thermistorregelgerät verbunden. Die symmetrische Anordnung der Heizschlangen ist deshalb notwendig, weil die zugeführte Wärme möglichst sofort isotrop über das ganze Ölbad verteilt abgegeben werden soll. Der Behälter wird mit einem Aluminiumdeckel von 5 [mm] Dicke abgedeckt. Dieser Deckel enthält 3 Halterungen für Thermistoren und ein Platinthermometer zur Temperaturregelung und Temperaturmessung. Ausserdem sind an den Deckel 2 Kupferrohre mit den dazugehörigen Schlauchtüllen befestigt. Das eine Kupferrohr von 8 [mm] Aussendurchmesser, 6 [mm] Innendurchmesser und einer Länge von 18 [m] ist Kopplungsglied zwischen dem Thermostaten und dem Küvettenkasten. Das Kupferrohr ist in einer Doppelspirale aufgerollt. Der Innendurchmesser der Doppelspirale d_D = 16 [cm] ist 1 [cm] grösser als der Aussendurchmesser des Rührers. Die Spirale umfasst den Rührer und befindet sich in einem Abstand von 2 [cm] von den Heizschlangen. Das zweite Kupferrohr, durch das das Wasser des Laudathermostaten fliesst, hat einen Aussendurchmesser von 12 [mm] und einen Innendurchmesser von 10 [mm] und eine Länge von 1 [m]. Es liegt in einer Spiralschleife in der mittleren Höhe des Thermostaten.

Das Öl des Thermostaten ist mit Shell Ondina Öl 17 bezeichnet. Dieses Öl ist durchsichtig, hat seinen Flammpunkt erst bei 185 [°C] und eine Viskosität von 5 [E] bei 20 [°C]. Bei 20 [°C] beträgt die Wärmekapazität des gesamten Öls im Aluminiumtopf 47 [kJ], die gesamte Wärmekapazität des Thermostaten 57 [kJ/grd].

3.3.2 Laudathermostat

Die Funktion der Grundheizung bzw. -kühlung wird von einem Flüssigkeitsthermostaten des Typs WB 20 - S 8/12 der Firma Lauda übernommen. Der Thermostat pumpt Wasser durch die schon beschriebene Kupferschlange. Die Temperatur des Wassers kann in einem Intervall von 17 - 60 [°C] auf 0,01 [°C] genau geregelt werden. Der Wärmeaustausch dieses Regelsystems mit dem Ölkessel ist dadurch gedämpft, dass die Kupferschlange mit einem Plastikschlauch von 5 [mm] Wandstärke überzogen ist. Der Laudathermostat hat zwei Funktionen. Wenn die Temperatur im Thermostaten grösser als 27 [°C] ist, dient er als Grundheizung, weil die Wärmemenge nicht ausreicht, die durch das Pumpsystem und die Rührung hinzugeführt werden. Bei einer einzustellenden Temperatur von weniger als 27 [°C] im Ölkessel wird die Temperatur des Laudathermostaten so gewählt, dass die zu grossen Wärmemengen des Rühr- und Pumpsystems kompensiert werden.

3.3.3 Rührsystem

Der Rührer besteht aus zwei Kreisringen, die durch Verbundplatten miteinander gekoppelt sind. Der Aussendurchmesser eines Kreisringes beträgt 15 [cm], der Innendurchmesser 11 [cm]. Die Verbundplatten sind senkrecht zu den Kreisringen angebracht. Sie haben die Höhe von 10 [cm] und sind zwischen den Kreisringen so befestigt, dass sie eine Tangente mit dem inneren Kreis bilden. Der gesamte Aufbau des Rührers ähnelt der Konstruktion eines Wasserrades. Auf Grund der Form des Rührers wird das Öl durch die beiden Öffnungen der Kreisringe oben und unten angesaugt und an den Verbundplatten seitlich herausgepresst.

Der Rührer wird über einen hochwertigen Gleichstromscheibenmotor der Firma CEM angetrieben, der ein gleichmässiges Drehmoment abgibt. Die Typenbezeichnung des Motors lautet MF 17. Der Motor erzeugt im Dauerbetrieb ein Nenndrehmoment

von 9,9 [kpcm] und hat eine Nenndrehzahl von 3000 [U/min] Diese Art von Motoren sind für den Antrieb des Rührers deshalb so günstig, weil bei gleichmässigem Drehmoment die Wärmeerzeugung durch starke Turbulenzen des Öles konstant gehalten werden. Wie Testmessungen zeigen, sind die erzeugten Turbulenzen im Öl gross genug, um Temperaturgradienten von grösser 10^{-3}[°C] zu verhindern.

3.3.4 Thermistorregelgerät

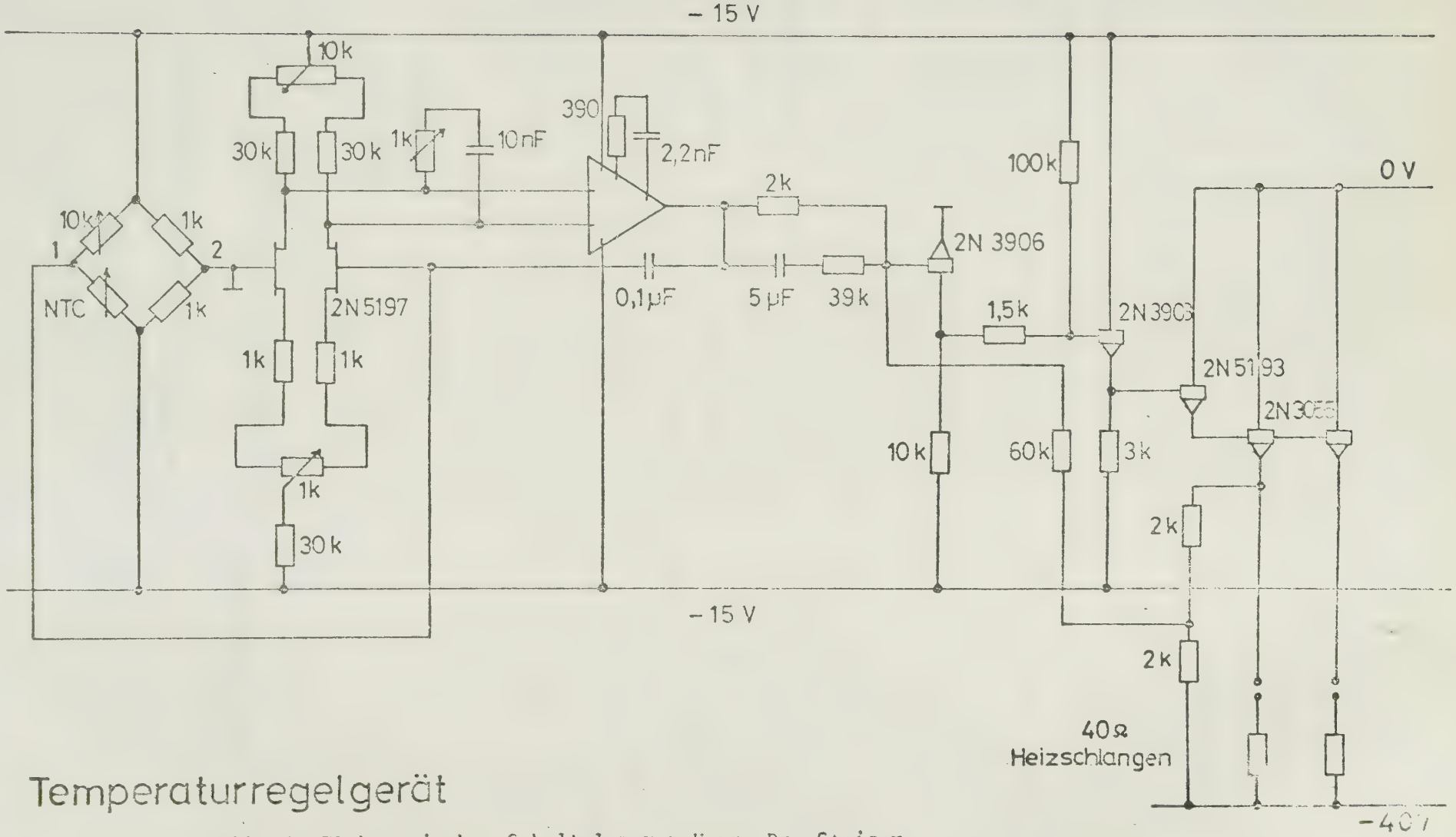
Die Forderungen an das Regelgerät lassen sich am klarsten aus einer Wärmebilanz ableiten. Bei einer Temperaturdifferenz von 8 [°C] zwischen Raumtemperatur und Thermostaten gibt der Thermostat nach Abschätzung mit Hilfe der Gl. (3.3) eine Wärmemenge von 10 [J] pro Sekunde an den Raum ab. Hauptsächlich fliesst die Wärme trotz der geringen Wärmeleitzahl $\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$ [W/cm sec grd] über die Isolierung ab. Die periodisch auftretenden Raumtemperaturschwankungen von ± 1,5 [°C] verursachen Differenzen in der Wärmeabgabe von maximal 0,1 [W]. Bei einer Wärmekapazität von 57 [kJ/grd] bei 20 [°C] entspricht eine Störung von 0,1 [W] einer Abkühlung von 10^{-3} [°C] in 10 Minuten. Die Regelzeit des Gerätes, das die Störung von 0,1 [W] kompensiert, muss geeignet gewählt sein; denn bei zu kurzer Ansprechzeit auf eine Störung stösst sich der Regler selbst zu Eigenschwingungen an und erzeugt dadurch periodische Temperaturschwankungen im Thermostaten. Durch mehrere Testmessungen fanden wir heraus, dass folgende Einstellung am günstigsten ist.

90% der Wärmemenge pro Sekunde wird von dem Laudathermostaten, dem Pumpsystem und dem Rührsystem geliefert, die restlichen 10% werden durch den Thermistorregler erzeugt. Der Regelbereich, in dem die Wärmeabgabe des Thermistorreglers verändert werden kann, beträgt 10% der gesamten eingestellten Wärmemenge, die pro Sekunde vom Thermistorregler erzeugt wird, d.h. also 1% der erzeugten Wärme aller Regelkreise. Durch die geringe Grösse des Bereiches ist sichergestellt, dass der Regler sich nicht

selbständig zu Eigenschwingungen anregt. Da alle Regelsysteme, wie z.T. schon beschrieben wurde, besonders stabilisiert sind, treten keine Störungen auf, die nicht durch die Veränderung der Wärmeabgabe innerhalb des Bereiches des Thermistorreglers kompensierend ausgeglichen werden könnten. Für unser gewähltes Beispiel sieht die Wärmebilanz folgendermassen aus:

90% Laudathermostat, Rührer, Pumpe 9 [W]
10% Thermistorregler 1 [W]
1% Regelbereich des Thermistorreglers 0,1 [W]

Die Grösse des Regelbereiches entspricht der maximal durch Raumschwankung auftretenden Störung von 0,1 [W]. In Abb. 6 ist der elektronische Aufbau des Temperaturregelgerätes aufgezeichnet. Ein Zwergthermistor des Typs 2322-627-682 6,8 [kΩ] bei 25 [°C] von der Firma Valvo wird zur Temperaturmessung verwendet. Eine genaue Beschreibung der Eigenschaften des Thermistors wird in Kap. 3.6 gegeben. Sein Widerstand ist ein Mass für die Temperatur des Thermostaten. Der Thermistor befindet sich im Ölbad des Thermostaten und ist über eine abgeschirmte Leitung mit der Widerstandsbrücke des Thermistorreglers verbunden. Am 10 [kΩ] Potentiometer (Abb. 6) ist die Solltemperatur des Thermostaten eingestellt. Die Widerstände des 10 [kΩ] Potentiometers und die beiden 1 [kΩ] Widerstände, die sich zusammen auf einem Aluminiumblock befinden, sind von uns aus Manganindraht eigenhändig bifilar gewickelt und künstlich gealtert worden. Die Widerstände sind mit einer geeichten Widerstandsbrücke der Firma Otto Wolff mit einer Genauigkeit von 0,01 [Ω] abgeglichen worden. Der Manganindraht hat eine Widerstandsänderung von $\pm 5 \cdot 10^{-6}$/grd. Über der Widerstandsbrücke liegt eine Spannung von 1,4 [V]. Bei abgeglichener Widerstandsbrücke erzeugt eine Zu- oder Abnahme des Thermistorwiderstandes $R_{th} = 5$ [kΩ] um $\Delta R = 0{,}1$ [Ω] eine positive bzw. negative Spannungsänderung $\Delta V = 14$ [μV] zwischen den Punkten 1 und 2 in der Widerstandsbrücke. Der Widerstandsänderung $\Delta R = 0{,}1$ [Ω] entspricht eine Temperaturänderung $\Delta T = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ [°C] des Thermostaten bei einem Temperaturkoeffizienten des Thermistors von -4%/grd.



Temperaturregelgerät

Abb. 6: Elektronischer Schaltplan von Herrn Dr. Steiger

Die Spannungsänderung $\Delta V = 14$ [μV] wird durch den Nullpunktsverstärker 2N 5197 linear verstärkt. Es ist sofort einleuchtend, dass der Spannungsdrift des Nullpunktsverstärkers <10 [μV] sein muss, damit eine Temperaturregelung auf 10^{-3} [°C] genau möglich ist. Der minimale Spannungsdrift von 1-2 [μV] wird in einer speziellen Probeschaltung einjustiert. Durch Erwärmung mit einem Heizungsfön haben wir getestet, dass die gewählte Einstellung des Nullpunktsverstärkers um weniger als 2 [μV]/grd [°C] driftet. Notwendige Voraussetzung für eine sichere Arbeitsweise des Nullpunktsverstärkers ist eine stabile Spannungsversorgung. Wir benutzen die integrierten Spannungsregler von Motorola MC 1461 mit einer Temperaturstabilität von $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ [V]/grd [°C].

Das Ausgangssignal des Nullpunktsverstärkers steuert die Leistungsverstärkertransistoren 2N 3055 an. Die Heizrohrspiralen des Thermostaten sind mit dem Ausgang der Leistungsverstärkerstufe verbunden. Mit dem Potentiometer P (siehe Abb. 7) können wir die Ausgangsleistung der Leistungsstufe einstellen, wenn die Widerstandsbrücke abgeglichen ist. Auf Grund dieser Einregulierung der Leistungsabgabe bei abgeglichener Brücke war es möglich, die Wärmebilanz des gesamten Ölkessels abzugleichen. Die Widerstandsänderung ΔR des Thermistors wird bis auf 0,4 [Ω] linear verstärkt.

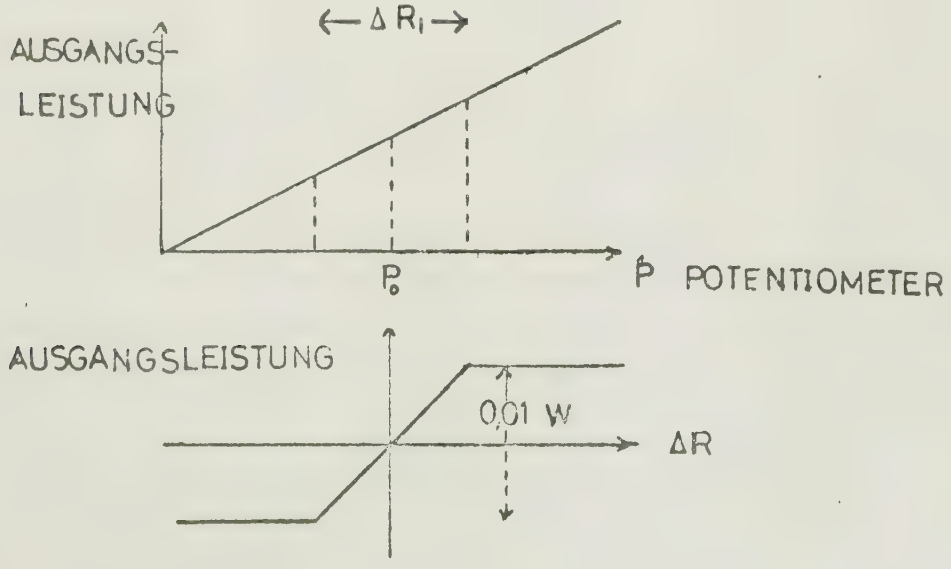


Abb. 7

Die Ausgangsspannung des Verstärkers kann auf einen Schreiber gegeben werden. Somit konnten wir während einer Messung an den periodischen Schwingungen der Ausgangsstufe die korrekte Arbeitsweise des Regelgerätes kontrollieren. Die sichere Arbeitsweise des Thermistorregelgerätes überprüften wir im folgenden Testlauf. Statt des Thermistors wurde ein Festwiderstand mit einem Temperaturdrift von $+50 \cdot 10^{-6}$/grd [°C] in die Widerstandsbrücke eingeschaltet. Der Widerstand hatte den Wert $R = 5[k\Omega]$. Er war in einem Styroporkasten vor den Temperaturraumschwankungen isoliert. Die Ausgangsschwankungen des Thermistorregelgerätes wurden mehrere Tage auf einem Schreiber verfolgt. Die maximale Abweichung vom Mittelwert entsprach einer Ω-Wertänderung des Widerstandes von 0,02 [Ω]. Wie ich in diesem Kapitel gezeigt habe, bedeutet eine Widerstandsänderung des Thermistors $R_{th} = 5$ [kΩ] um 0,02 [Ω] einer Temperaturänderung von 10^{-4} [°C]. Der Thermistorregler arbeitet also stabil genug, um die Temperatur des Öles auf 10^{-3}[°C] genau zu regeln.

3.4 Temperaturregelung im Küvettenkasten

Die Begründung für die Trennung der Lichtstreuapparatur und des Thermostaten ist in Kap. 3.1 und 3.2 gegeben worden. In diesem Kapitel werden die Einzelheiten des Ölkreislaufes beschrieben. Der mechanische Aufbau des Küvettenkastens ist in der Dissertation von U. Majer (19) ausführlich dargelegt. Der Küvettenkasten ist aus Messing gearbeitet, das eine Wärmeleitzahl $\lambda = 1{,}55$ [W/cm sec grd] hat. Die Masse für den Küvettenkasten sind auf Abb.4a, 4b angegeben. Die Wärmekapazität des Messingblockes beträgt 3,14 [kJ/grd], die gesamte Wärmekapazität des Öls im Küvettenkasten 800 [J/grd] bei 20 [°C].

Der Wärmeabfluss des Küvettenkastens musste sehr gering gehalten werden. Deshalb ist der Fuss, mit dem der Küvettenkasten auf den optischen Reiter zur genauen Justierung gegen den Laserstrahl montiert wird, nicht wie gewöhnlich ein Stahlstab, sondern auf Grund der geringen Wärmeleitfähigkeit ein Plastikstab mit dem Durchmesser von 3 [cm]. Die Wärmeleitzahl von Plastik ist $\lambda = 4 \cdot 10^{-3}$ [W/cm sec grd]. Ebenso ist die Verbindung zwischen dem Zahnrad an dem Küvettenkasten und dem Schrittschaltmotor, der sich ausserhalb der Isolierung befindet, ein Plastikstab von 1 [cm] Dicke. Der gesamte Küvettenkasten ist - wie schon gesagt - von einer Styroporschicht von 7 [cm] umgeben. Der gesamte Wärmeabfluss des Küvettenkastens pro Sekunde beträgt 0,02 [W].

Neben der guten Wärmeisolierung ist ein weiteres Problem, das Öl so in dem Küvettenkasten zu mischen, dass keine Temperaturgradienten von grösser als 10^{-3} [°C] auftreten. Ein mechanischer Rührer kam nicht in Betracht, da dieser von aussen angetrieben werden muss. Auch kleine Störungen von 0,01 [W] , die über diese Art der Rührung in dem Küvettenkasten übertragen werden, können innerhalb einer Minute Temperaturveränderungen des Öles von 10^{-3} [°C] erzeugen. Wir nutzen deshalb den Druck aus, der von der Pumpe erzeugt wird. Der

Druck beträgt ca. 5 [atü]. Abb. 8 gibt den mechanischen Aufbau des Rohres an, durch das das Öl in den Küvettenkasten eingespritzt wird. Das Rohr liegt direkt unter dem Deckel des Küvettenkastens längs der gesamten Längsachse des Küvettenkastens in dem Öl. Aus den einzelnen Löchern wird das Öl nach beiden Seiten mit fast konstantem Druck gepresst. Zur Verbesserung des Ölaustausches liegt in 2 [mm] Abstand vom Boden des Küvettenkastens ein Blech, in dessen Mitte sich ein Loch von 1 [cm] Durchmesser befindet. Hauptsächlich gelangt das Öl über dieses Loch zum Abfluss der unteren Ecke des Küvettenkastens. Die durch das Einspritzverfahren entstehenden Turbulenzen werden durch diese Konstruktion des Abflusses noch verstärkt und garantieren einen gleichmässigen Austausch des Öles. Testmessungen haben sichergestellt, dass keine Temperaturgradienten grösser 10^{-3}[°C] entstehen. Die Temperatur wurde in dem Küvettenkasten sowohl mit einem Thermistor gemessen, der in der Drehachse zwischen Küvettenhalterung und der Wand des Küvettenkastens im Abstand von 2,5 [mm] von der Streuküvette sich befand, und ein Platinthermometer, das auf Grund seiner Grösse in der Ecke des Küvettenkastens positioniert war.

Das Öl wird von dem Küvettenkasten von einer Hochdruck-Ölpumpe Typ RS 40 der Firma Danfos angesaugt. Sie enthält eine Zahnradpumpe mit Trochoidverzahnung, ein Druckregel- und Abschneideventil und einen Filter. Da das Paraffinöl, dessen Brechungsindex möglichst gut an den Brechungsindex des Quarzglases der Streuküvette angepasst sein muss, notwendigerweise eine Viskosität in der Grössenordnung von einigen Englern hat, musste eine Zahnradhochdruckpumpe gewählt werden.

Die Pumpe ist auf der Stahlschiene befestigt und befindet sich innerhalb der Isolierung. Sie wird von einem Scheibenläufermotor des Typs F9 M4TS mit einem Nenndrehmoment von 0,55 [kp cm] und einer maximalen Umdrehungszahl von 3700 [U/min] angetrieben. Der Scheibenläufermotor (Abb. 5) befindet sich ausserhalb der Isolierung und ist über eine

Plastikkopplung mit der Pumpe verbunden. Es ist notwendig, dass die pro Sekunde umgepumpte Ölmenge konstant bleibt, da andernfalls die Temperaturkonstanz im Küvettenkasten nicht gesichert ist (Kap. 3.1). Dazu wird die Konstanz der Drehzahl der Pumpe mit einem Dynamo, der an dem Scheibenläufermotor angebaut ist, kontrolliert. Der Gleichspannungsverstärker PR 50 W der Firma Mattke K.G. dient zum Antrieb des Scheibenläufermotors. Gleichzeitig übernimmt dieser Verstärker den Soll-IST-Vergleich für die eingestellte Drehzahl. Im Bereich von 50 [U/min] bis 2000 [U/min] kontrolliert dieses Gerät die Drehzahl auf besser als 0,3%. Anschliessend wird das Öl durch einen Hochdruckmembranfilter Typ SM 162/26 der Firma Sartorius gepresst und von Staubpartikeln > 1/60 der Wellenlänge gereinigt.

Das zum Umpumpen benutzte Paraffinöl wird von der Firma Shell unter der Typenbezeichnung S 55/85 hergestellt. Es erfüllt die sowohl optisch als auch wärmetechnisch gewünschten Anforderungen. Das Öl ist durchsichtig. Der Betrag der Rayleighstreuung des gereinigten Öles ist so gering, dass er mit unserer Empfangsanlage nicht gemessen werden kann. Der Brechungsindex des Öles und des Glases des Flüssigkeitsbehälters für die Streuflüssigkeit unterscheiden sich nur um 2,7%. Die gewählte Pumpe RS 40 arbeitet erst bei einer Flüssigkeit mit einer Zähigkeit von 1,4 [E]. Bei zu hoher Zähigkeit nimmt andererseits die Mischbarkeit der Flüssigkeit ab, und es entstehen deshalb leicht Temperaturgradienten grösser 10^{-3}[°C]. Die Zähigkeit des Öles S 55/85 beträgt 1,5 [E] und ist ein guter Kompromiss zwischen diesen beiden konkurrierenden Forderungen.

Abschliessend möchte ich einen Testlauf beschreiben, der die Notwendigkeit der Trennung der Lichtstreuapparatur und des Thermostaten veranschaulicht. Der Küvettenkasten wurde mit Öl gefüllt. Das Öl hatte die Temperatur des Experimentierraumes angenommen und wurde durch den Filter mehrere Stunden gereinigt. Bei Vermessung der Intensität des Laserstrahles unter dem Winkel 0 registrierten wir für die

Rayleighstreuung des Öles den Wert von 240 [Sk]. Wir stellten die Pumpe und damit den weiteren Filterungsvorgang ab. Nach 2 Stunden war die Nullintensität des Lasers von 240 [Sk] auf 180 [Sk] um 25% abgefallen. Die sich lösenden Staubpartikel streuten das Licht in andere Winkel und erhöhten somit die Untergrundstreuung. Dieser Anstieg der Untergrundstreuung, der nicht vollständig reproduzierbar ist, kann leicht die Streulichtmessungen verfälschen. Besonders leicht kann ein zu grosser Wert für den kritischen Exponenten η in Gl. (2.42) vorgetäuscht werden.

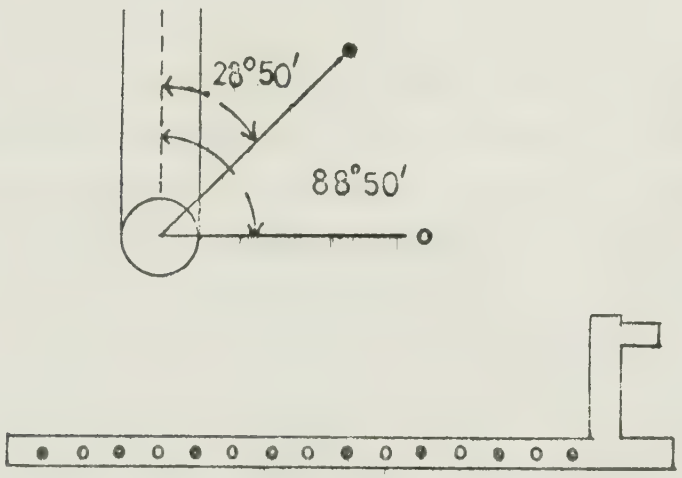


Abb. 8

Schwarze Kreise: Austrittswinkel unter 28°50'
Offene Kreise: Austrittswinkel unter 88°50'

3.5 Klimagerät, Spannungsregler, Wassersäule

Bevor ich die Beschreibung der Temperaturregelung abschliesse, möchte ich noch kurz auf die Aussenstörungen eingehen. Temperaturschwankungen des Experimentierraumes greifen trotz Isolierung auf den Thermostaten und auf den Küvettenkasten über. Der Experimentierraum hat die Masse von $2 \times 2 \times 3{,}70 [m^3]$. Er ist sehr gut isoliert und mit einem starken Klimagerät (Kühlleistung 3 [kW]) ausgestattet. Trotz der ungünstigen Auslegung gelang es uns, die Temperaturschwankungen des Thermostatenraumes auf $\pm$ 1,5 [°C] zu begrenzen. Durch die Temperaturschwankung des Raumes werden auch die Arbeitspunkte der elektrischen Geräte verschoben. Dieses kann wiederum zu einer Temperaturverschiebung im Thermostaten und Küvettenkasten führen. Die grossen Temperaturschwankungen des Raumes mussten durch besondere elektronische Geräte aufgefangen werden. Um die Spannungsschwankung klein zu halten, benutzten wir für alle elektrischen Geräte zwei Spannungsstabilisatoren Typ KMRU 20/40 und PMRU 1/2 der Firma Klein in Schongau. Für das Temperaturregelgerät und Messgerät wurden zusätzliche Bausteine zur Spannungsstabilisierung verwendet. Als Kühlwasser für den Laudathermostaten wird gewöhnliches Leitungswasser benutzt, dessen Temperaturschwankungen von max. 1 [°C] während eines Tages durch den Regler des Gerätes kompensiert werden. Die starken Druckschwankungen des Leitungswassers zwischen Tag und Nacht werden durch eine Wassersäule ausgeglichen, die einen konstanten Druck erzeugt.

3.6 Temperaturmessung

Zur Kontrolle der Temperatur ist eine Anlage zur Temperaturmessung notwendig, die in ihrem funktionalen Aufbau unabhängig von der Temperaturregelung ist. Diese muss besser als 0,001 [°C] die Temperatur des Öles registrieren, um die Funktionsweise des Temperaturregelsystems testen und überprüfen zu können. Wir benutzen zwei von einander unabhängige Messverfahren. Einmal verwenden wir eine absolut geeichte Messanlage, die aus einem Platinthermometer und einer Müllerbrücke besteht. Zusätzlich benutzen wir eine kontinuierliche Temperaturmessung für Kurzzeitschwankungen, die mit Hilfe eines Zwergthermistors vorgenommen wird.

3.6.1. Platinthermometer

Das eine Messgerät konnte von der Firma Leeds und Northrup (35) gekauft werden. Es besteht aus einem Platinthermometer und der Müllerbrücke. Das Platinthermometer hat die Typenbezeichnung 8163-B. Die Widerstandsänderung des Platinthermometers ist durch die Callendar-Van Dusen Gleichung gegeben

$$t = \frac{R_t - R_0}{\alpha R_0} + \delta\left(\frac{t}{100} - 1\right)\frac{t}{100} + \beta\left(\frac{t}{100} - 1\right)\left(\frac{t}{100}\right)^3 \qquad (3.5)$$

wobei R_t und R_0 die Widerstände bei der Temperatur t und 0[°C] sind. α hat den Wert $\geqslant 3{,}91 \cdot 10^{-3}$ und $\beta = 0$ für $t \geqslant 0$ [°C]. Die Werte für α und δ verändern sich so gut wie überhaupt nicht, falls sich das Platin nicht durch Verunreinigungen verändert. Deshalb ist der Platindraht von staubfreier und getrockneter Luft in einem Glasrohr von 46 [cm] Länge spannungsfrei gelagert. Der Platindraht ist bifilar gewickelt (Baulänge etwa 2,5 [cm]). Der Widerstand R_0 in Gl. (3.5) kann sich geringfügig ändern.

Die Werte aus Gl. (3.5) unseres Platinthermometers sind mit einem Widerstand bestimmt worden, der vom National Bureau of Standards in Washington geeicht worden ist. Das Zertifikat für das 8123-B Platin-Widerstandsthermometer Seriennummer 1540200 macht folgende Angaben:

$$R_o = 25{,}518 \text{ absoluter Ohmwert}$$
$$\alpha = 0{,}00392586$$
$$\delta = 1{,}4917$$
$$\beta = \begin{cases} 0{,}1103 & (t < 0\ [^oC]) \\ 0{,}0 & (t > 0\ [^oC]) \end{cases}$$

Während der Eichung wie bei den Messungen floss durch das Platinthermometer ein Strom $I = 2$ [mA]. Die Konstanz des Widerstandes R_o ist von uns in einer speziellen Anordnung kontrolliert worden. Der Widerstand R_t wird am Tripelpunkt des Wassers ($T_{Trp} = 0{,}0100$ [°C]) bestimmt. Das Tripelpunktgefäss hat uns freundlicherweise Herr Dr. Weisser zur Verfügung gestellt. Wie haben diese Werte auf den R_o-Wert umgerechnet.

$R_o = 25{,}5183$	11. 6. 1968
$R_o = 25{,}5124$	19. 10. 1970

Die Änderung des R_o Wertes ist verständlich, weil das Platinthermometer monatelang bei Temperaturen um 400 [°C] gehalten worden ist.

Der Widerstand des Platinthermometers wird mit einer Müllerbrücke der Firma Leeds und Northrup bestimmt. Die Müllerbrücke hat die Typenbezeichnung 8067 Widerstandsthermometerbrücke Seriennummer 1711423. Diese Brücke ist ebenfalls speziell geeicht worden. Das Zertifikat enthält folgende Genauigkeitsangaben. Der Fehler der Widerstandswerte ist nicht grösser als 0,005% oder 0,0001 [Ω], je nachdem welche der beiden Fehlerangaben die grössere ist.

In einem Temperaturintervall von 25 - 35 [°C] ist die Temperatur durch die absolute Genauigkeitsangabe auf besser als $2 \cdot 10^{-3}$ [°C] und durch die relative Genauigkeitsangabe auf 10^{-3} [°C] festgelegt.

Der Nachteil dieses Messgerätes besteht darin, dass bei dieser Genauigkeit keine kontinuierliche Ablese möglich ist. Vor und nach jeder Lichtstreumessung wird die Temperatur einmal bestimmt und somit kontrolliert, daß sie auf 10^{-3}[°C] genau konstant geblieben ist. Notwendigerweise benötigen wir noch eine kontinuierliche Temperaturmessung während der einzelnen Lichtstreumessungen und während der Wartezeiten zur Einstellung des Gleichgewichtes; denn unerwartete Schwankungen z.B. der Temperatur des Experimentierraumes oder der Netzspannung von wenigen Minuten können die Probe aus dem Gleichgewicht bringen. In der Nähe des kritischen Punktes kann sich die Streuprobe entmischen und somit zu falschen Messwerten Anlass geben. Die kontinuierliche Messmethode zur Bestimmung der Temperatur beruht auf dem gleichen Prinzip, das bei der Temperaturregelung angewandt wird.

Bevor ich den elektronischen Aufbau kurz erläutere, möchte ich einige Eigenschaften der Zwergthermistoren beschreiben, um zu erklären, dass wir auf Grund der Alterungserscheinungen der Thermistoren zwei Geräte zur Temperaturmessung benötigen. NTC-Widerstände (negative temperature coefficient) sind elektrische Widerstände mit stark negativen Temperaturkoeffizienten. Diese Eigenschaft ergibt sich aus dem Leitungsmechanismus der NTC - Widerstands-Werkstoffe. Der Temperaturkoeffizient beträgt -2,5 bis -4,5%/grd bei 25 [°C]. Der Thermistor wird, wie in Kapitel 3.3 mit einer Wheaston'schen Brücke verschaltet. Es gelten folgende Voraussetzungen (Kap. 3.3): Die Spannung über der Widerstandsbrücke beträgt 1,4[V]. Mit dem Thermistorwiderstand $R_{th} = 5$ [kΩ] erzeugt eine Widerstandsänderung von 0,1 [Ω] eine Spannung von 14 [μV] zwischen den Punkten 1 und 2 (Abb. 9) unter der Voraussetzung,

dass die Widerstandsbrücke vorher abgeglichen war. Durch den Thermistor fliesst ein Strom I = 0,14 [mA] und erzeugt eine Wärmemenge P = 0,01 [mW]. Es ist aus der Strom-Spannungskennlinie für die Zwergthermistoren (36) ersichtlich, dass für P = 0,01 [mW] der Thermistor im linearen Bereich liegt und sich nicht selbst erhitzt. Eine Eigenerwärmung des Thermistors durch zu grosses P würde eine Temperaturerhöhung der Flüssigkeit vortäuschen und muss deshalb auf jeden Fall vermieden werden. Der von uns benutzte NTC-Widerstand ist in Glas eingeschmolzen. Die Glasumhüllung ist max. 5 [mm] lang und hat einen Durchmesser von max. 1,5 [mm]. Durch diese kleine Ausführung besitzt der Thermistor eine sehr geringe Wärmekapazität und eine kurze Erholzeit. Er ist somit zum Messen von kleinen Volumen besonders geeignet.

Obwohl wir die Thermistoren einer künstlichen Alterung bei Temperaturen nahe bei der maximalen Betriebstemperatur über eine Woche unterzogen, konnte die Veränderung des Widerstandswertes über einen Monat um einige Promille nicht aufgehoben werden. Bei R_{th} = 5 [kΩ] und einer Alterungsrate von 1 %/Monat bedeutet das ungefähr eine Verschiebung von 0,2 [Ω] pro Tag. (0,2 [Ω] entspricht ungefähr 10^{-3}[°C]). Aus diesem Grunde ist es notwendig, die zwei Messverfahren zur Temperaturbestimmung zu benutzen.

Ein Schaltbild des Temperaturmessgerätes für den Thermistor ist in Abb. 9 dargestellt. Das Prinzip ist folgendes: Der Thermistor ist mit der Widerstandsbrücke verbunden. Die Widerstandsbrücke wird mit Wechselstrom versorgt. Wenn der Sollwert am 10 [kΩ] Potentiometer und der Ist-Wert des Thermistors gleichsind, sind die Kondensatoren in der Widerstandsbrücke so eingestellt, dass zwischen den Punkten 1 und 2 Phasengleichheit besteht. Der NTC-Oszillator P 330 D1 dient als Wechselstromgenerator. Die elektronischen Einheiten verstärken einerseits die Amplitude der Spannungsdifferenz zwischen den Punkten 1 und 2. Diese ist ein Mass für

Elektronischer Schaltplan von Herrn Dr. Steiger

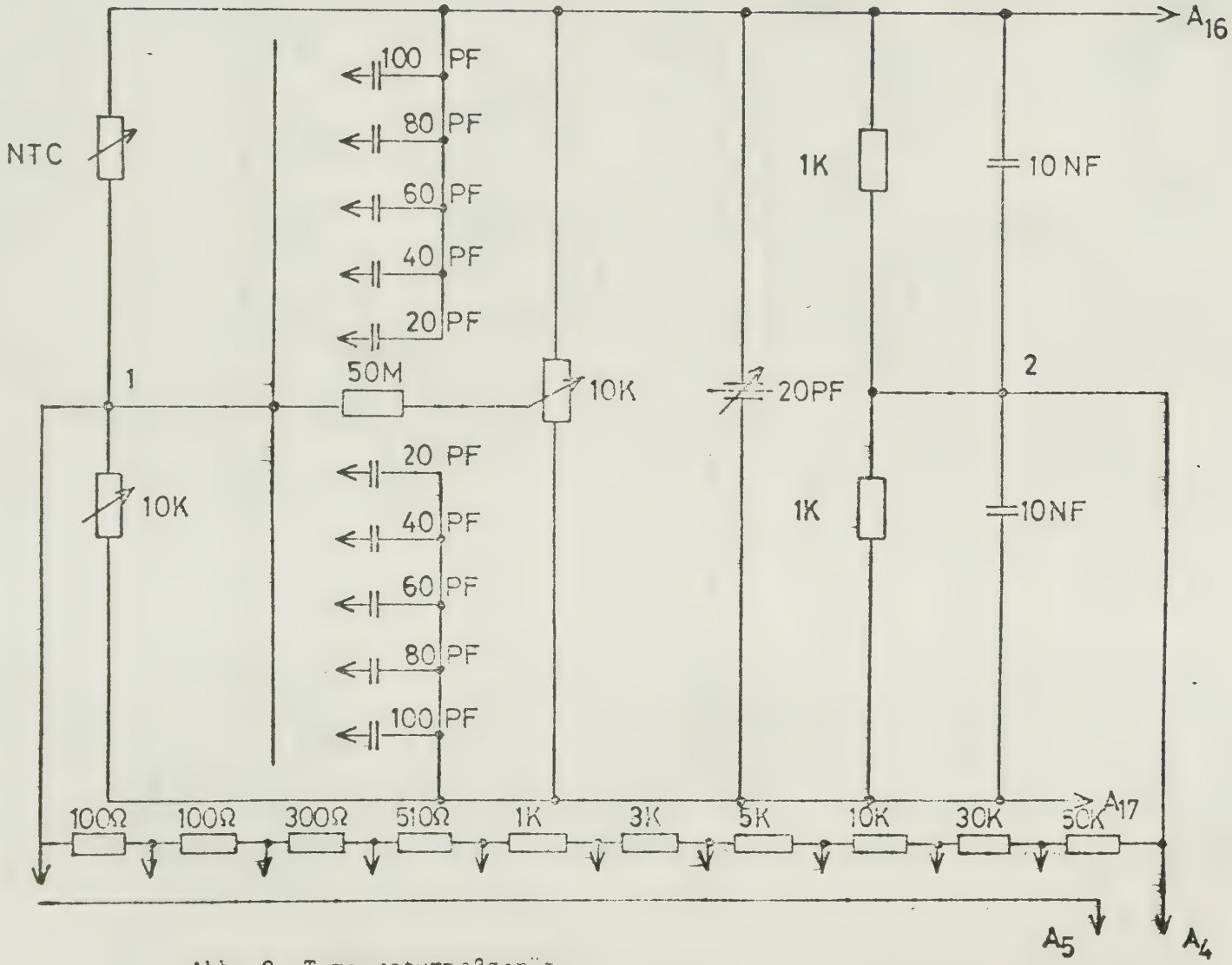


Abb. 9: Temperaturmeßgerät

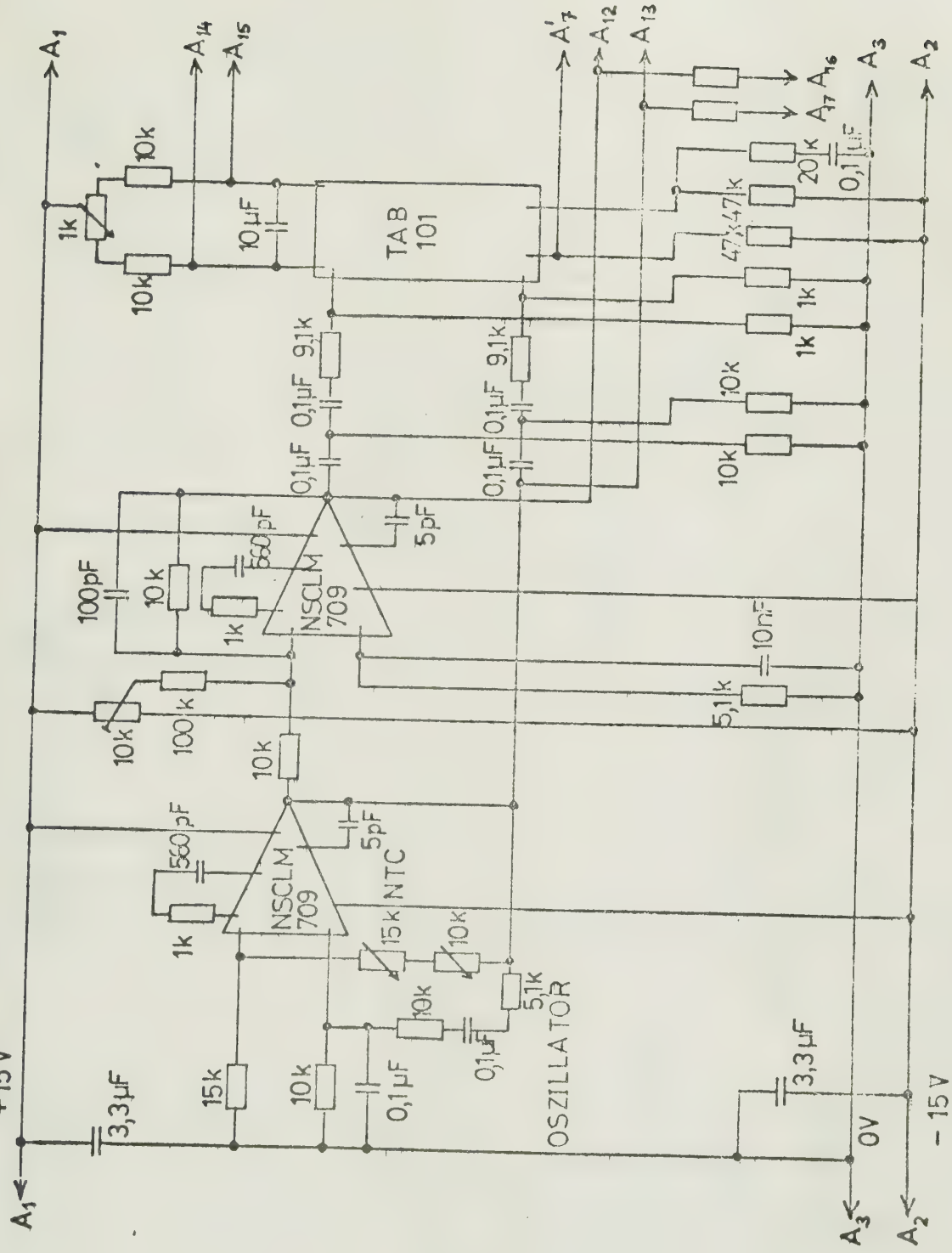


Abb. 9: Temperaturmeßgerät

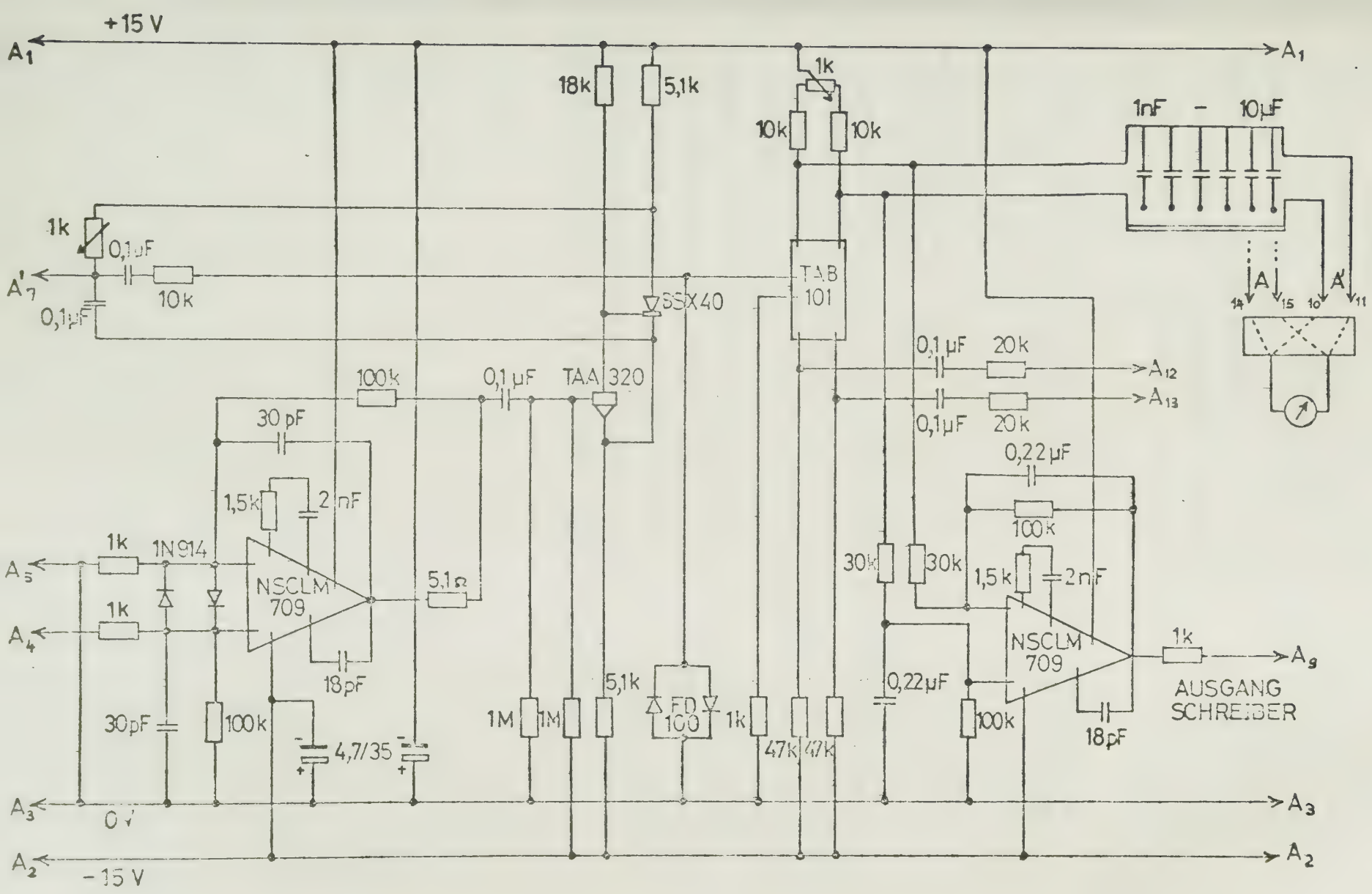


Abb. 9: Temperaturmeßgerät

den Betrag der Temperaturabweichung. In den TAB-Bausteinen wird die Phasendifferenz zwischen dem Oszillator und dem Punkt 1 gespeichert. Das Vorzeichen der Phasendifferenz gibt an, ob die mit dem Thermistor gemessene Temperatur grösser oder kleiner als der Sollwert ist. Das Endsignal des Temperaturmessgerätes wird wieder auf einen Hewlett Paker Schreiber Typ Moseley 7100 BM Strip Chart Recorder gegeben. Somit können wir kontinuierlich die Temperatur der Küvette messen.

Die richtige Arbeitsweise des Temperaturmessgerätes wurde ähnlich getestet wie die des Temperaturregelgerätes. Statt des Thermistors wurde ein 5 [kΩ] Widerstand mit einem Temperaturgradienten von + $50 \cdot 10^{-6}$ /grd in die Widerstandsbrücke eingebaut. Dieser Widerstand R befand sich im Thermostaten, sodass Widerstandsänderungen von R bei Temperaturschwankungen $\Delta T = 10^{-3}$[°C] $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ [Ω] betrugen. Das Ausgangssignal des Temperaturmessgerätes wurde auf einen Hewlett Paker-Schreiber gegeben, Der Test dauerte über 48 Stunden. Die Abweichungen vom Mittelwert entsprachen maximal der Abweichung von 0,01 [Ω]. Durch diesen Test ist sichergestellt, dass mit diesem Temperaturmessgerät die Temperatur genauer als auf 10^{-3} [°C] bestimmt werden kann. Genauere Angaben zur Genauigkeit des Temperaturmessgerätes werden im folgenden Kapitel gegeben.

5.7 Temperaturgenauigkeit im Thermostaten und Küvettenkasten

Die richtige Arbeitsweise des Thermistorregelgerätes und des Thermistormessgerätes ist gleichzeitig mit dem Platinthermometer getestet worden. Das Platinthermometer misst die Temperatur auf relativ 10^{-3} [°C] genau. Der kritische Punkt der Systeme Decan-Chlorex, Dodecan-Chlorex und Anilin - Cyclohexan liegen ungefähr bei den Temperaturen 24,5, 35 und 29 [°C]. Bei diesen drei Temperaturen haben wir die Funktionsweise der oben genannten Geräte überprüft. Die Testläufe sind in folgenden Abschnitten vorgenommen worden:

a) Zuerst wird die Temperaturgenauigkeit im Thermostaten überprüft. Das Platinthermometer und der Thermistor des Messgerätes werden in gleicher Höhe im Thermostaten positioniert. Die Temperaturen werden mit beiden Messgeräten über einen Zeitraum von 1/2 Stunde auf 10^{-3}[°C] genau gemessen. Dieser Messvorgang wird im Abstand von 5 [cm] in fünf verschiedenen Höhen mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Die Temperaturmessungen in den verschiedenen Höhen stimmen auf 10^{-3} [°C] genau überein. Somit ist sowohl die geforderte Temperaturgenauigkeit von 10^{-3} [°C] erreicht, als auch sichergestellt, dass keine Temperaturgradienten grösser als 10^{-3} [°C] vorhanden sind.

b) In ähnlicher Weise wie im Thermostaten wird auch die Temperatur im Küvettenkasten getestet. Der Unterschied zu den Testmessungen im Thermostaten besteht darin, dass das Platinthermometer fest positioniert ist, da es mindestens 10 [cm] in der Substanz, deren Temperatur bestimmt wird, eingetaucht sein muss. Messungen in verschiedenen Höhen werden nur mit dem Thermistor des Temperaturmessgerätes im Abstand von 2 [cm] vorgenommen. Ebenfalls ist im Küvettenkasten die Temperatur auf 10^{-3} [°C] bestimmt. Es werden keine Temperaturgradienten grösser als 10^{-3} [°C] gemessen.

c) In einem Langzeittest wird in der in Kap.3.4 beschriebenen Höhe mit dem Thermistor und dem Platinthermometer die Temperatur über 24 Stunden im Küvettenkasten kontrolliert.

Wir haben festgestellt, dass auch über diesen Zeitraum die geforderte Temperaturgenauigkeit von 10^{-3} [°C] erreicht wird.

Bei den bisher beschriebenen Temperaturmessungen beziehen sich die gemachten Temperaturangaben auf das geeichte Platinthermometer, dessen Genauigkeitsgrenze im Temperaturgebiet zwischen 24 - 36 [°C] bei 10^{-3} [°C] liegt. Mit dem Thermistormessgerät können Temperaturen mit einer grösseren Genauigkeit aufgelöst werden (Kap. 3.6).

Bei einem Thermistorwiderstand R_{th} = 5 [kΩ] und einem Temperaturkoeffizienten von -4% entspricht einer Widerstandsänderung von 0,01 [Ω] eine Temperaturgenauigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ [°C]. Die Problematik dieser Genauigkeitsangabe möchte ich im folgenden erst diskutieren, bevor ich auf die wirklich erreichte Temperaturgenauigkeit im Küvettenkasten eingehe.

Die Schwierigkeit besteht darin, dass wir kein zweites Messgerät zur Temperaturbestimmung mit einer besseren Auflösung als von 10^{-3}[°C] zur Verfügung hatten. Andererseits haben wir das Thermistormessgerät mit dem Platinthermometer bis auf 10^{-3} [°C] genau geeicht. Wir wissen, dass eine Temperaturänderung von 10^{-3} [°C] 0,2 [Ω] bei R_{th} = 5 [kΩ] entspricht und dass wir mit dem Thermistormessgerät Ohmschwankungen von 0,01 [Ω] reproduzierbar nachweisen können. Von daher können wir folgern, dass wir eine Temperaturmessgenauigkeit von 10^{-4}[°C] erreichen. Doch bei dieser letzten Temperaturgenauigkeitsangabe muss ich eine Schwierigkeit erwähnen. Auf Grund der Kenndaten der Firma Valvo (36) können wir eine Eigenerwärmung des Zwergthermistors um einige 10^{-4}[°C] nicht eindeutig ausschliessen. Einerseits befindet sich der Arbeitspunkt des Zwergthermistors auf Grund der Strom-Spannungskennlinie im linearen Gebiet bei einer Leistung P = 0,01 [mW] und kann sich deshalb nach Angaben im Valvo-Katalog nicht auf Grund von Wärmeentwicklung selbständig verschieben. Andererseits besitzt der Zwergthermistor eine Erwärmungskonstante C = 0,7 [mW/grd], wobei diese Angabe sich auf Messungen in Luft ohne Konvektion

bei 25 [°C] bezieht. Wir berechnen mit diesem Wert von C bei P = 0,01 [mW] eine Temperaturerhöhung des Zwergthermistors von 0,14 [°C]. Diese Temperaturerhöhung ist sicherlich bei uns nicht vorhanden, da nicht nur die Wärmeleitzahl λ für Öl mehr als um den Faktor 10 grösser als für Luft ist, sondern auch im Küvettenkasten der Wärmetransport hauptsächlich durch Turbulenzen und nicht durch Wärmeleitfähigkeit hervorgerufen wird. Ausserdem haben wir zusätzlich folgenden Testversuch durchgeführt. Es wurden durch Veränderung der Spannung verschiedene Leistungen P im Bereich von 0,005 [mW] bis 0,05 [mW] im Zwergthermistor erzeugt. Bei einer Umgebungstemperatur von 25 [°C] konnten wir im ruhenden Öl keine Eigenerwärmung des Zwergthermistors, in Luft dagegen eine Eigenerwärmung, die in Übereinstimmung mit der Erwärmungskonstante C ist, feststellen.

Aus unseren Lichtstreumessungen können wir eindeutig schliessen, dass wir Temperaturschwankungen kleiner als 10^{-3}[°C] reproduzierbar messen können und dass die Temperaturschwankungen nicht auf Eigenerwärmung des Thermistors beruhen. Vor jeder Lichtstreumessung haben wir die Stabilität und Konstanz der Intensität des Streulichtes unter dem Winkel von 18° über eine Stunde kontrolliert. Gleichzeitig haben wir auf dem gleichen Schreiber die Temperaturmessung des Thermistormessgerätes notiert. In der Umgebung der Phasentrennungstemperatur $\Delta T \leq 5 \cdot 10^{-3}$[°C] reagiert die Intensität des Streulichtes eindeutig auf Temperaturschwankungen $< 10^{-3}$ [°C]. Die Richtung der Temperaturveränderung und die Zu- oder Abnahme der Intensität des Streulichtes stimmen überein. Aus diesen Messungen können wir schliessen, dass Temperaturmessungen mit einer Genauigkeit von 10^{-4}[°C] mit unserem Thermistormessgerät möglich sind.

Die gemessenen Temperaturen können wir deshalb mit einer Temperaturgenauigkeit von einigen 10^{-4} [°C] angeben; denn bei unseren Testmessungen in der Küvette haben wir festgestellt, dass die Kurzzeitschwankungen von weniger als 20 [sec] nie grösser als 10^{-3} [°C] waren. Periodische Temperaturschwankungen mit einer zeitlichen Periode von einer Minute sind kleiner als $5 \cdot 10^{-4}$ [°C]. Da unsere Streuflüssigkeit in einer Glasküvette,

die von einer Aluminiumhalterung umgeben ist, gefüllt ist, können wir davon ausgehen, dass Kurzzeitschwankungen der Temperatur von kleiner als 10^{-3} [°C] von einer Zeitdauer, die 20 [sec] nicht überschreitet, ausgemittelt werden. Bei Temperaturangaben mit 4 Stellen hinter dem Komma, ist die letzte Stelle ein Schätzwert, der auf ungefähr $3 \cdot 10^{-4}$ [°C] exakt ist.

3.8 Registrieranlage

In Abb. 10 ist die gesamte Registrieranlage skizzenhaft dargestellt. Die Streuintensität I bei einem bestimmten Winkel wird von der Photodiode II registriert. Die Messströme der Photodiode Typ SGD-100 der Firma EG und G werden in einem Galvanometerverstärker der Firma Klein im Bereich ΔI $10^{-10} \leqslant \Delta I \leqslant 10^{-4}$ [A] auf 0,1% linear verstärkt. Gleichzeitig wird die Ausgangsleistung I_o des Lasers über die Photodiode I und dem Galvanometerverstärker I direkt gemessen. Mit Hilfe des Digitalvoltmeters wird eine Verhältnismessung von I/I_o vorgenommen und das Ergebnis über einen Koppler auf einem Lochstreifenstanzer ausgedruckt. Jedem Wert I/I_o auf dem Lochstreifen muss der entsprechende Winkel θ zugeordnet werden. Die Winkel werden folgendermassen eingestellt: In der Frontplatte des Küvettenkastens ist die Goniometerplatte gehaltert (Abb. 4a). Auf diese ist ein Zahnrad fest montiert. Dieses Zahnrad ist mit einem kleinen Zahnrad, das auf der Frontplatte befestigt ist, verzahnt. Das Übersetzungsverhältnis beträgt 20 : 1 (19). Das kleine Zahnrad wird mit Hilfe eines Schrittschaltmotors des Typs AVSI 35/60 von der Firma Valvo angetrieben. Da der Schrittschaltmotor im Betrieb Wärme erzeugt, wird das Zahnrad nicht direkt mit dem Motor verbunden. Der Schrittschaltmotor ist ausserhalb der Styroporisolierung an einer Halterung so befestigt, dass seine Motorachse über einen Plastikstab mit einem Durchmesser $d = 1$ [cm] und einer Länge $l = 21$ [cm] an die Achse des kleinen Zahnrads gekoppelt ist. Die Wärmeleitfähigkeit λ des Plastikstabes beträgt $\lambda = 0{,}0008$ [W/cm sec grd]. Die Störung, die über den Plastikstab übertragen wird, ist deshalb vernachlässigbar klein. Da der Winkelvorschub $\Delta\theta$ des Schrittschaltmotors pro Impuls $7{,}2^o$ beträgt, wird dieser über ein Getriebe des Typs M 120 C der Firma Erwin Halstrup verkleinert. Das Getriebe besitzt ein Übersetzungsverhältnis von $\frac{1}{20}$ (10; 5; 2; 1; 0.5; 0.2; 0.1; 0.05; 0.02; 0.01 Da der Motor sich immer in der gleichen Richtung dreht, ist der auftretende Winkelfehler von Motor und Getriebe $\pm 3 \cdot 10^{-5o}$.

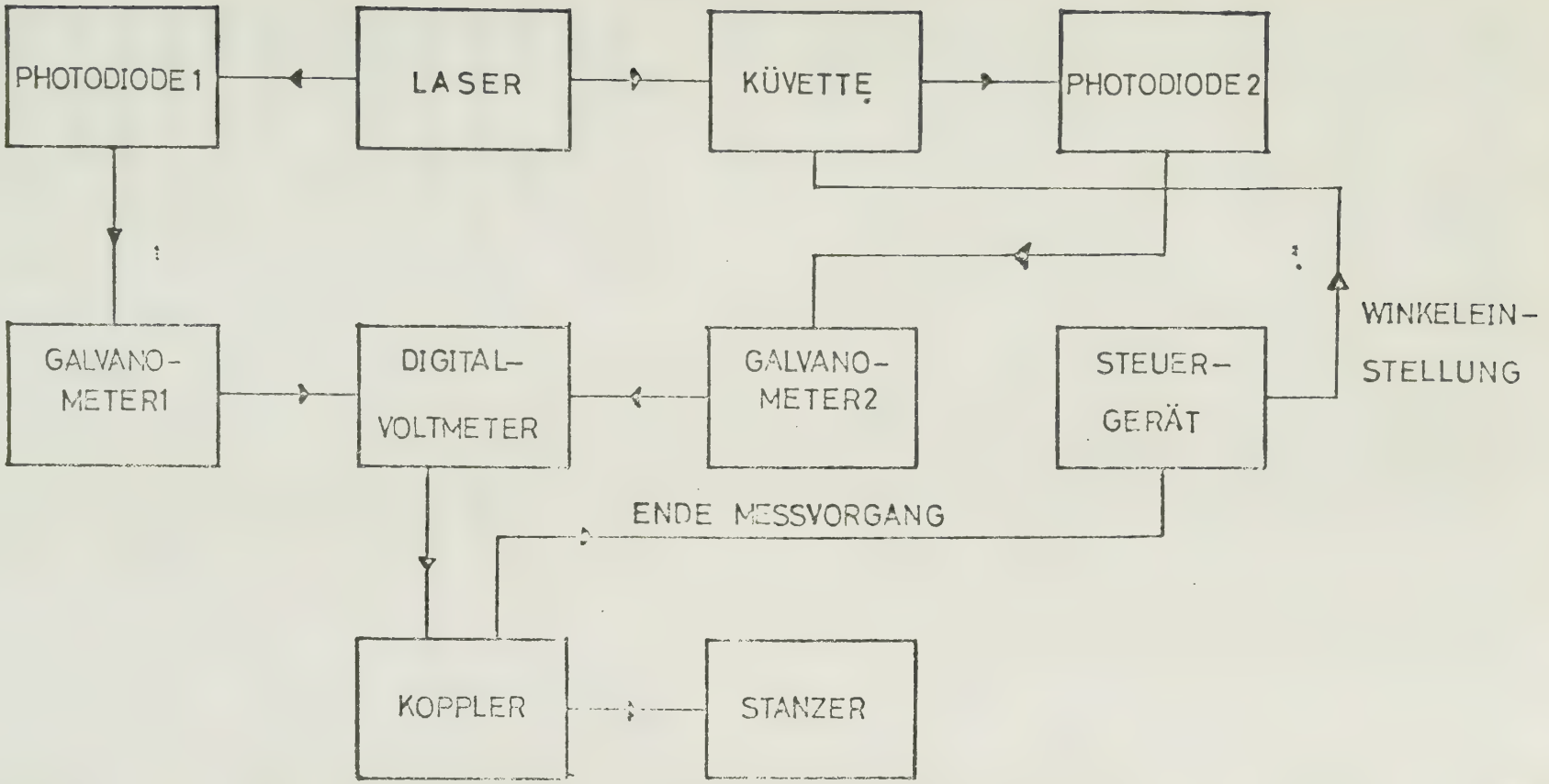


Abb. 10: Skizze der Registrieranlage

Wenn wir noch mögliche Impulsfehler berücksichtigen, erreichen wir auf Grund des mechanischen Aufbaues eine Winkelauflösung $\Delta\Theta = 3 \cdot 10^{-3}$°. Wir starten den Messvorgang immer bei dem gleichen Winkel $\Theta = 161{,}64$° und haben in einem Winkelabstand $\Delta\Theta = 0{,}36$° eine Intensitätsmessung durchgeführt. Wir beginnen die Messung bei diesem Winkel, weil bei 180° das Prisma den Primärstrahl schneidet, sodass keine Lichtstreuung stattfindet. Bei einer fest eingestellten Temperatur werden also 450 Messpunkte aufgenommen. Auf Grund dieser grossen Anzahl von Messpunkten können wir nach dem Prinzip des kleinsten Fehlerquadrates die Ornstein-Zernike Parameter D und χ bzw. D,χ und η der Gleichungen (2.41) und (2.42) fitten. Mit einem von uns gebauten Steuergerät, das im folgenden beschrieben wird, wird der Messvorgang gesteuert. Die anderen Geräte sind käuflich erworben. Ihre Eigenschaften werden am Ende nur kurz skizziert.

3.8.1 Das Steuergerät

In Abb.11 ist eine Funktionsskizze des Steuergerätes dargestellt. Ein Oszillator (Abb. 11) erzeugt die Impulse zur Steuerung des Schrittschaltmotors. Durch das 100[kΩ]Potentiometer können wir die Frequenz des Oszillators von 20 - 150 [Hertz] verändern. Während der Lichtstreumessung betrug die Frequenz des Oszillators 30 [Hertz]. Aus den Bausteinen der Firma Wagner wurden die Zähler und der Verstärker für den Flip-Flop und die Start-Stop-Einheit zusammengesetzt. Wie in Abb. 11a dargestellt sind die drei IDT 44 Bausteine so verschaltet, dass sie die Funktion einer Start-Stop-Mimik erfüllen. Der erste IDT 44 Baustein dient als Eingangsschaltung. Sie besteht aus einem Schmitt-Trigger und einem nachgeschalteten Gatter. Dieses Gatter wird dazu benutzt, die am Eingang liegenden Oszillatorimpulse, die durch den Schmitt-Trigger umgeformt werden, durchzulassen oder zu stoppen. Mit den beiden anderen IDT 44 Bausteinen können wir mit der Hand oder über andere elektronische Einheiten das Gatter des ersten IDT 44 öffnen oder schliessen. Jeder Ausgangsimpuls der Start-Stop-Mimik steuert über den Verstärker

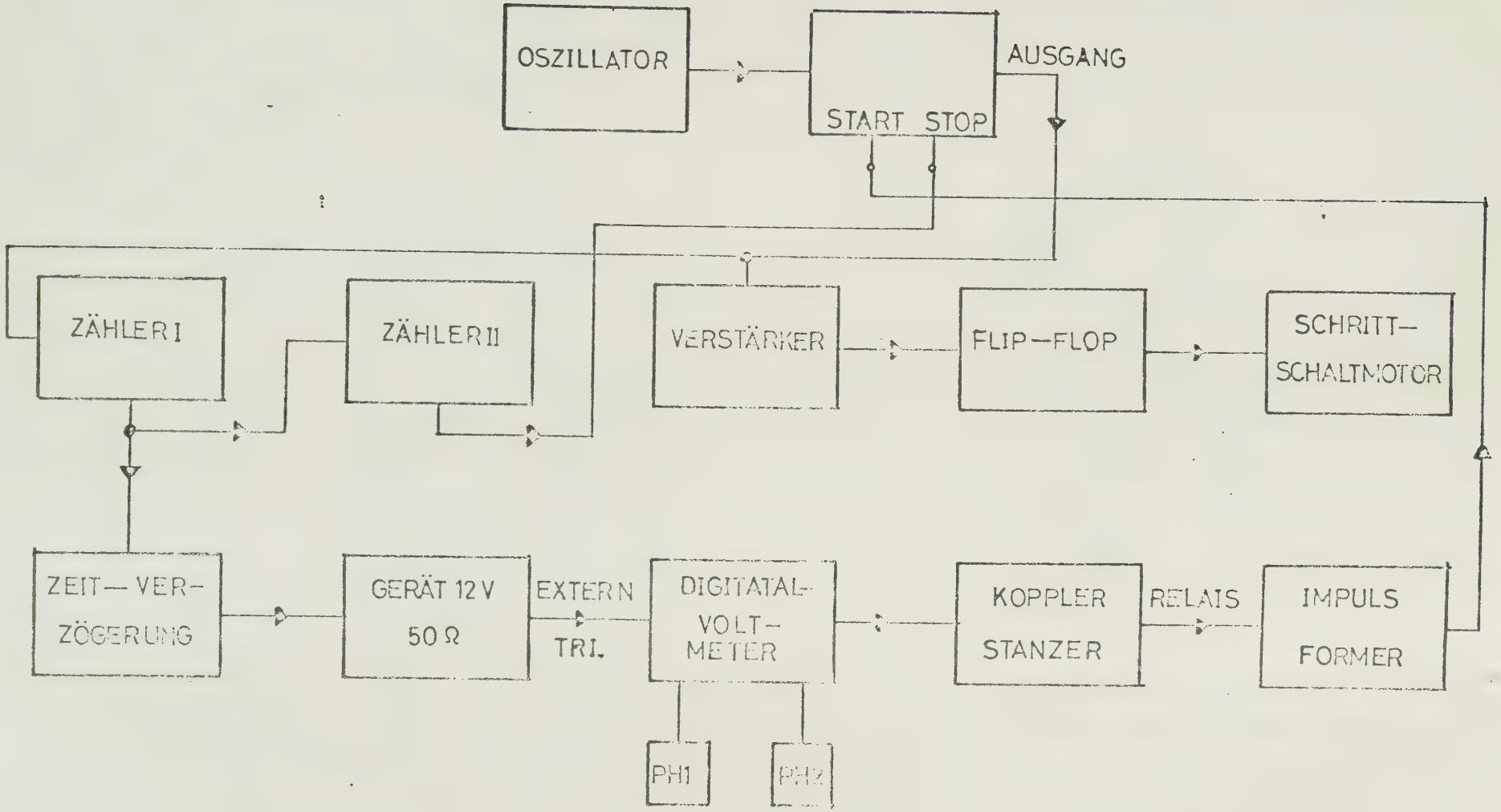
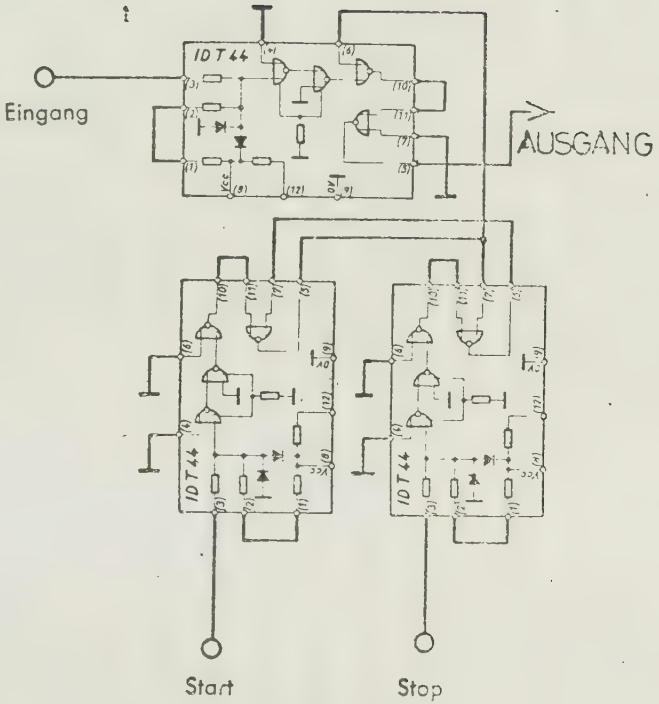
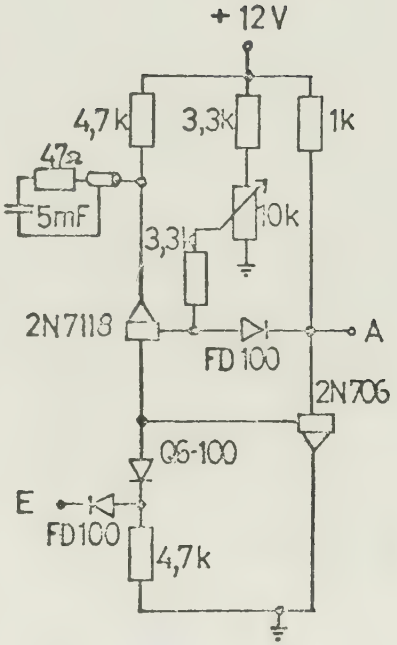


Abb. 11: Funktionsschaltbild des Steuergerätes

Start - Stop - Mimik





Verzögerungseinheit
(Elektronikzeitschrift Orbit)

Abb. 11a

IDA der Firma Wagner den Flip-Flop an, der die Impulse für den Schrittschaltmotor erzeugt. Der elektronische Aufbau des Flip-Flops ist dem Valvo-Katalog (37) entnommen. Ausserdem wird der Ausgangsimpuls der Start-Stop-Einheit vom Zähler I registriert. Zähler I besteht aus der IDC-Dekade, einem Vorwahlschalter BO 31 und einem Vorwahlglied IDX 44. Die Verdrahtung des Zählers entnahmen wir dem Prospekt der Firma Wagner (38). Wenn die auf dem Vorwahlzähler eingestellte Zahl von der Zähldekade IDC 44 erreicht wird, sperrt das Vorwahlglied IDX 44 das Gatter der Eingangsschaltung. Die vorgewählte Zahl bestimmt somit den Winkelvorschub $\Delta\theta$. Während der Lichtstreumessungen wählten wir die Zahl 60. Bei einem Übersetzungsverhältnis 1 : 20 erhalten wir einen Winkelvorschub $\Delta\theta = 0{,}36^{o}$.

Der Ausgangsimpuls des IDX 44 des Zählers I wird von Zähler II registriert. Bei vorgegebenem Startwinkel ist die aufgezeichnete Zahl des Zählers II ein Mass für den eingestellten Winkel. Zähler II ist ein Dreidekadenvorwahlzähler und analog wie Zähler I aufgebaut. Der Ausgangsimpuls von Zähler II stoppt nach Erreichen der vorgewählten Zahl die gesamte Start-Stop-Mimik so, dass kein neuer Winkelvorschub mehr gegeben wird. Die Messung bei der eingestellten Temperatur ist abgeschlossen.

Zweitens wird der Ausgangsimpuls des Vorwahlzählers I benutzt, um die Intensitätsmessung einzuleiten. Die Intensitätsmessungen mit dem Digitalvoltmeter dürfen nicht von den Messzeiten der Photodiode und dem Galvanometerverstärker abhängen. Die Messzeiten der Photodiode und des Galvanometerverstärkers betragen max. 1 [sec]. Deshalb wird ein Verzögerungsglied (Abb. 11a) gebaut. Der Ausgangsimpuls des Zählers I wird somit um 2 [sec] verzögert und dann in einen Impuls von 12 [V] und 5 [msec] verwandelt. Mit diesem Impuls wird das Digitalvoltmeter extern getriggert. Nach Beendigung des Messvorganges wird der Wert über einen Koppler auf einen Tally Stanzer ausgedruckt. Während der Zeit des Ausdrucks ist ein Relais des Kopplers geschlossen. Das Öffnen des Relais' nach Abschluss des Messvorganges wird verwendet, das Gatter des

Eingangsschmittriggers wieder zu öffnen. Dadurch wird - wie beschrieben - ein neuer Winkel eingestellt, falls der Zähler II nicht einen weiteren Messvorgang sperrt.

3.8.2 Galvanometerverstärker

Die Streuintensität der Proben ist auf Grund der dünnen Küvette bei Temperaturabständen $\Delta T \geqslant 10^{-2}$ [°C] vom kritischen Punkt in der Grössenordnung von 10^{-7} [A]. Deshalb benutzten wir die empfindlichen Galvanometerverstärker der Firma Klein. Für die Messungen des Streulichts benutzten wir die Verstärker Typ GVL. NR 930, für die Messung der Laserintensität den Verstärker Typ GVL. NR 9031. Die beiden Verstärker unterscheiden sich nur in ihrer Eingangsempfindlichkeit. Aus dem Firmenprospekt entnehmen wir folgende Tabelle:

Eingangsempfindlichkeit	1 pA bis 100 μA für GVL.NR.9030 50 pA bis 100 μA für GVL.NR.9031
Genauigkeit	1% für alle Bereiche
Linearität des Verstärkers	$\leqslant 0,1\%$
Drift bezogen auf den Eingang	max. 20 μV/°C
Eingangsstromunterdrückung	$\pm$ 5 [m A]

Wir stellten beim Testen der Geräte fest, dass bei gleicher Eingangsspannung die Ausgangsspannung in den einzelnen Bereichen - z. B. von 100 pA zu 1 m A - nicht konstant ist. Durch Messung dieses Sprunges bei definierter Eingangsspannung konnten wir diesen Fehler in den Angaben der Verstärkungsfaktoren korrigieren.

3.8.3 Digitalvoltmeter

Das Digitalvoltmeter X-1 beruht auf einem nicht-linearen System. Es wird von der Firma Del Mar in Kalifornien hergestellt. Die wichtigsten Eigenschaften des Gerätes sind: Hohe Genauigkeit, extrem schnelle Auslese, grosse Variation der

Anwendung. Das Gerät misst Wechselstromspannungen und Gleichstromspannungen im Volt- und Millivoltbereich und im Ratioverhältnis. Neben seiner hohen Genauigkeit besteht der Vorteil des Gerätes darin, dass es extern in seinen einzelnen Funktionen gesteuert werden kann und seine Daten automatisch ausliest. Die wichtigsten Angaben dieses Gerätes sind im folgenden dargestellt. Bei Messungen mit dem Ratioeinschub benutzen wir an Stelle der Referenzspannung von ungefähr 10 [V] die Ausgangsspannung des Galvanometerverstärkers für die I_o - Messung. Die Ausgangsspannung des Galvanometers kann so eingestellt werden, dass sie in der Grössenordnung von 10 [V] liegt.

Gleichspannung	Bereich	± 1,19999
		±11,9999
		±99,999

Absolute Genauigkeit ± (0,001% FS und 0,002% beim Ausdrucken) kurzzeitig

Genauigkeit über 6 Monate ± (0,001% FS und 0,1% beim Ausdrucken)

Temperaturkoeffizient 0,003%/°C

Messzeit mit Filter 850 [msec]

3.8.4 Koppler und Stanzer

Der Koppler ist ein Gerät der Firma Fey, das eigens für die Kopplung zwischen Digitalvoltmeter und Tally Stanzer hergestellt wurde. Der Tally Stanzer ist ein Produkt der Tally Cooperation. Er ist ein hochwertiger Lochstreifenstanzer. Technische Angaben:

Daten Zeichen	5, 6, 7 und 8 Spuren
Lochstreifenbreite	17, 5 [mm]
Lochstreifendicke	0,1 [mm]
Stanzgeschwindigkeit	nicht synchronisiert 25 Zeichen/sec

Der Lochstreifenstanzer erzeugte während der gesamten Messzeit keine Fehlstanzung.

3.9 Hersteller und Reinigungsverfahren der Substanzen Anilin und Cyclohexan

Für das Gelingen der Lichtstreuexperimente in der Nähe des kritischen Punktes ist die chemische Reinheit der Substanzen notwendige Voraussetzung, da Verunreinigungen die Störungen hervorrufen können. Die Säuberung der Geräte und der genaue Ablauf der Herstellung der Proben ist in der Dissertation von U. Majer (19) ausführlich beschrieben worden. Die Ausgangssubstanzen Anilin und Cyclohexan sind von der Firma Merck käuflich erworben. Die Substanz Cyclohexan ist gaschromatographisch gereinigt.
Dem Garantieschein der Firma Merck entnahm ich folgende Angaben:

Gehalt (gaschrom.)	min	99,8 %
Aromaten (als Benzol)	max	0,0005 %
Wasser	max	0.01 %
nichtflüchtige Anteile	max	0,0005 %.

Bevor die Substanz zur Messung benutzt wurde, führten wir eine Destillation mit Al_2O_3 in einer Vakuumdrehbandkolonne durch, um den Wassergehalt der Substanz zu verringern. Das Al_2O_3 wurde vorher im Vakuum von 0.1 [Torr] bei 400 [°C] mehrere Stunden ausgeglüht.

Die Substanz Anilin konnte von der Firma Merck nicht gaschromatographisch gereinigt geliefert werden.

Der Garantieschein der Firma Merck lautet:

Gehalt (GC)	min	99,5 %
Kohlenwasserstoff	der Vorschrift entsprechend	
Nitrobenzol	max	0,003 %
Wasser	max	0,1 %
Glührückstand	max	0,005 %.

Vor jeder Messung wurden zwei Destillationen vorgenommen. Da Anilin leicht zerfällt und sich dann färbt, wurde es erst über Zink in der Vakuumdrehbandkolonne destilliert. Danach wurde der Wassergehalt in einer zweiten Destillation über Al_2O_3 reduziert. Es wurden jeweils nur die mittlere Fraktion zur Herstellung der Probe verwendet.

4. Auswertung

Die Aufgabe dieser experimentellen Arbeit war die Bestimmung der kritischen Exponenten ν und γ und die Abschätzung von β^* und δ bei dem System Anilin-Cyclohexan. Dazu haben wir bei verschiedenen Konzentrationen Lichtstreumessungen bei verschiedenen Temperaturabständen vom kritischen Punkt aufgenommen. Aus der O.Z. - Gleichung (2.41) bestimmen wir $1/I(0)$ und χ um aus diesen Werten mit Hilfe von den Gleichungen (2.41) und (2.22) die kritischen Parameter ν und γ zu ermitteln. Die weiteren Auswertungen werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Ausgangspunkt der Auswertung ist also die O.Z. - Gleichung (2.41). Bevor die Parameter D, χ durch das Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate abgeschätzt werden, müssen die direkt gemessenen Intensitäten mit den im folgenden beschriebenen Korrekturen versehen werden. Ausserdem haben wir die Störungen abgeschätzt, die durch Vielfachstreuung und die Schwerkraft verursacht werden.

4.1.1 Korrekturen nach Snellius und Fresnel

Aus Abb.12 geht hervor, dass auf Grund der verschiedenen Brechungsindices von dem Öl, dem Glas der Streuküvette und der Streuflüssigkeit sowohl eine Winkelkorrektur nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz als auch Intensitätskorrekturen nach der Fresnel'schen Formel angebracht werden müssen. Das Snellius'sche Brechungsgesetz (4.1a) und die Fresnel'sche Gleichung (4.1b) für polarisiertes Licht in der Streuebene lauten

$$\sin\alpha_2 = \frac{n_1}{n_2}\sin\alpha_1 \qquad (4.1a)$$

$$FX_{KO}(\alpha) = FX(\alpha)\cdot\left[1 - \frac{\sin^2(\alpha_1-\alpha_2)}{\sin^2(\alpha_1+\alpha_2)}\right]^{-1} \qquad (4.1b)$$

FX ist die direkt gemessene Intensität, FX_{ko} die korrigierte Intensität. Da die Brechungsindices von Öl, Glas und Streuflüssigkeit sich nur um 2,7% unterscheiden, sind die Differenzen zwischen den direkt gemessenen bzw. eingestellten Werten und den korrigierten Werten ebenfalls sehr gering. Fehler in der Brechungsindexbestimmung für Glas, Streuküvette und Öl sind kleiner als 1%. Der Fehler, der dadurch an den korrigierten Werten erzeugt wird, ist damit völlig zu vernachlässigen.

4.1.2 Volumenkorrektur

In Abb. 12 ist der Strahlengang für Anilin-Cyclohexan stark vergröbert angegeben. Das Volumen, das der Empfänger von der Streuküvette sieht, ist in Abb. 4 durch die beiden Blenden B_1 und B_2 mit dem Radius YB = 1,5 [mm] gegeben. Es ist ein Zylinder Z_1 mit der Fläche $F_1 = \pi \cdot YB^2$ und der Höhe 2 YC, falls das Volumen vollständig von dem Primärstrahl durchleuchtet wird (Abb. 12).

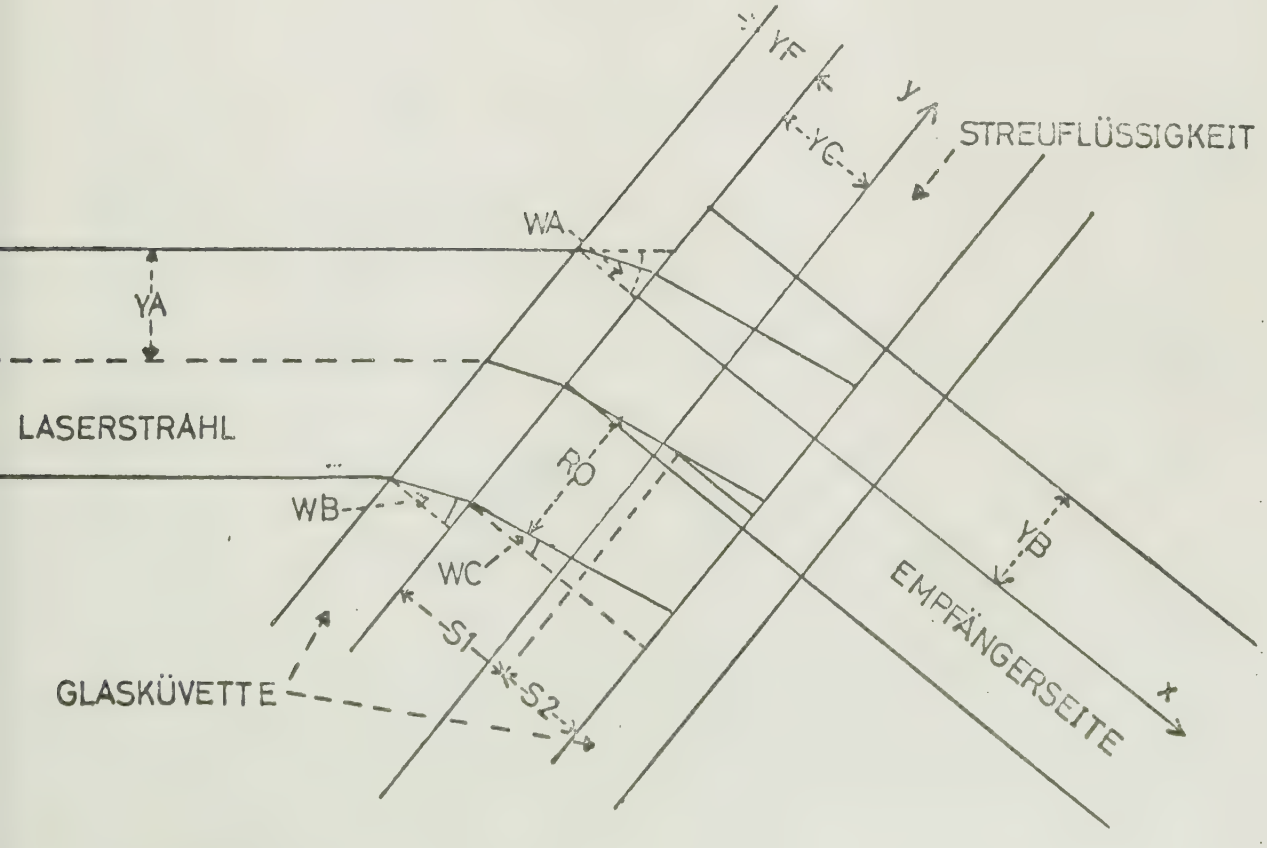


Abb. 12

Der Strahlengang des Primärstrahles schneidet in der Streuküvette einen schiefen Zylinder Z_2 aus. Der Zylinder Z_2 ist gegeben durch die Höhe 2 YC und durch eine Grundfläche F_2, die durch eine Ellipse mit der grossen Halbachse RO = YA/cos α und mit der kleinen Halbachse YA gebildet wird. YA ist der Durchmesser des Lasers. Das effektive Streuvolumen ist durch den Schnitt der beiden Zylinder Z_1 und Z_2 bestimmt und wird folgendermassen berechnet. Der Nullpunkt liegt auf dem Schnittpunkt der mittleren Zylinderachse von Z_1 und der mittleren Achse der Küvette. Diese werden als X- bzw. Y-Achse bezeichnet. Die Zylinder werden in Flächen parallel zur Y-Achse in Abständen ΔX = XD aufgeschnitten,und es wird die Fläche F berechnet, die sowohl durch die Fläche des Zylinders Z_1 und die Fläche des Zylinders Z_2 umschlossen wird. Dann wird das effektive Streuvolumen durch numerische Integration über die Flächen F errechnet. Der Abstand UO der beiden Flächenmittelpunkte von F_1 und F_2 setzt sich aus den folgenden drei Strecken zusammen

$$ZA = YA \cdot \sin(\alpha_1 - \alpha_2) / (\cos\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2)$$

$$ZB = - YC \cdot \tan(\alpha_1)$$

$$ZC = (YC - X(I)) \cdot \tan(\alpha_3)$$

mit X(I) = I •YC/25, wobei I die ganzen Zahlen von 1 bis 25 durchläuft. Es gilt damit

$$UO(I) = - ZA - ZB + ZC$$

Die Ellipse bzw. der Kreis sind durch folgende Gleichungen definiert.

$$\frac{(Y - UO(I))^2}{RO^2} + \frac{Z^2}{YA^2} = 1$$

$$\frac{Y^2}{YB^2} + \frac{Z^2}{YB^2} = 1$$

Aus diesen beiden Gleichungen wird die gesuchte Schnittfläche F leicht berechnet. Es werden dabei folgende Fallunterscheidungen gemacht:

a) Kreis und Ellipse schneiden sich überhaupt nicht. Dann ist entweder $F = 0$, wenn der Kreis ausserhalb der Ellipse liegt, oder $F = \pi \cdot YB^2$, wenn der Kreis innerhalb der Ellipse liegt.

b) Der Kreis schneidet die Ellipse einmal.

c) Der Kreis schneidet die Ellipse zweimal.

Dieses Verfahren zur Berechnung des effektiven Volumens hat den Vorteil, dass die Intensitätsabschwächung des Primärstrahles ebenfalls noch berücksichtigt werden kann, wie in Abschnitt 4.1.4 noch gezeigt wird.

4.1.3 Untergrundsstreuung

Die gestreute Lichtintensität in einem bestimmten Winkel setzt sich einmal aus der Lichtstreuung, die durch die Konzentrationsfluktuationen der einzelnen Flüssigkeitskomponenten erzeugt wird, das andere Mal aus der Untergrundsstreuung zusammen. Man nimmt an, dass nur die Konzentrationsfluktuationen in der Nähe des kritischen Punktes einen singulären Beitrag für die Streuintensität geben. Deshalb wird die Streuintensität der Dichtefluktuationen der Untergrundsstreuung zugerechnet. Zur genauen Berechnung der O.Z.-Parameter D und χ muss der Anteil der Untergrundsstreuung von der gesamten Streuintensität abgezogen werden. Die Untergrundsstreuung entsteht durch verschiedene Ursachen. Der Betrag der einzelnen Komponenten der Untergrundsstreuung wurde durch folgende hintereinander ausgeführte Testläufe bestimmt.

1. Die gesamte Streuküvette wurde herausgenommen. Das Volumen, in dem sich gewöhnlich die Streuküvette befindet, wird durch das Öl, das die Streuküvette thermostatisiert, ausgefüllt. Eine unter diesen Bedingungen vorgenommene Lichtstreuung misst die Rayleighstreuung des Öles einschliesslich der

Streuung, die durch Staubteilchen im Öl hervorgerufen wird. Die Lichtstreuung des Öles war kleiner als 10^{-10} [W] und konnte deshalb von uns nicht gemessen werden.

2. Die Streuküvette wurde mit dem Öl, das zur Thermostatisierung benutzt wird, gefüllt. Die Lichtstreuung im Winkelbereich von 36° - 180° war ebenfalls kleiner als 10^{-10} [W], die Lichtstreuung im Winkelbereich von 0 - 36° konnte reproduzierbar aufgenommen werden. Sie wurde durch Unebenheiten, winzige Kratzer und Staubteilchen, die an den Unebenheiten hafteten, in der Glasoberfläche der Streuküvette erzeugt. Die Oberfläche der Glasküvette konnte nicht reproduzierbar zwischen den jeweiligen Messungen sauber gehalten werden. Deshalb schwankte die Intensität dieser Streuung, die Form der Streukurve blieb dagegen gleich.

3. Die Streuküvette wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und auf 15 [$^{\circ}$C] oberhalb des kritischen Punktes erhitzt. Man nimmt an, dass bei $\Delta T = 15$ [$^{\circ}$C] vom kritischen Punkt nur noch die Dichtefluktuation einen Beitrag zur Untergrundsstreuung liefert. Doch auch der Einfluss der Dichtefluktuationen auf die Lichtstreuung war im ganzen Winkelbereich kleiner als 10^{-10} [W]. Die aufgenommenen Streukurven hatten die gleiche Form und Intensität wie die Streukurven unter Punkt 2.

Die einzig nachweisbare Untergrundsstreuung wurde durch die Unebenheiten in der Glasküvette hervorgerufen. Der Untergrund wurde folgendermassen ermittelt. Die Streuküvette, die mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist, wird mindestens 1 [$^{\circ}$C] oberhalb von T_c eingesetzt. Die Intensität $I(\theta)$ der Lichtstreuung wird im Winkelbereich von $7{,}2^{\circ}$ - 180° vermessen und durch ein Fitverfahren die Parameter D_0 und χ_0 der O.Z.-Gleichung im Winkelbereich von 36° - 180° bestimmt, weil in diesem Winkelbereich nach Punkt 2 der Untergrund null ist. Der Untergrund $U(\theta)$ im Winkelbereich von $7{,}2^{\circ}$ - 36° ist bestimmt durch

$$U(\theta) = I(\theta) - \frac{D}{\chi_0^2 + k^2(\theta)} \qquad 0^\circ \leq \theta \leq 36^\circ$$

$$U(\theta) = 0 \qquad 36^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$$

Dieser Untergrund wird von allen Messungen mit kleinerem Temperaturabstand ΔT vom kritischen Punkt abgezogen.

4.1.4 Intensitätsabschwächung

In der Nähe des kritischen Punktes wächst der Extinktionskoeffizient μ besonders an. Die Abschwächung des Primärstrahles I_o und die Abschwächung des gestreuten Strahles I_g in den Winkel WC muss berücksichtigt werden. Die Abschwächung wird erstens durch die Streuung des Lichtes und zweitens durch die Absorption des Lichtes verursacht. In Abb. 12 bezeichnen die Strecken s_1 und s_2 die Wege des Primärstrahls und des gestreuten Strahls. Mit der in Kap. 4.1.2 benutzten Bezeichnung gilt für s_1 und s_2 in Vorwärtsrichtung

$$s_1 = \frac{YC - X(1)}{\cos(WC)} \qquad s_2 = YC + X(1)$$

und in Rückwärtsrichtung

$$s_1 = \frac{YC - X(1)}{\cos(WC)} \qquad s_2 = YC - X(1)$$

Unter Benutzung der bekannten Extinktionsformel

$$J_g = J_o \exp(-\mu x)$$

gilt bei Integration über das effektive Streuvolumen (39)

$$J_d = J_o \int_{-YC}^{+YC} F(X(1)) \exp(-\mu(s_1 + s_2))\, dX(1)$$

F ist wieder die Fläche, die von der Ellipse des Primärstrahls und dem Kreis des Sekundärstrahls gleichzeitig überdeckt wird. Der Vorteil der Volumenberechnung nach der beschriebenen

Methode ist jetzt offensichtlich. Die Volumenkorrektur und die Extinktionskorrektur werden gleichzeitig ausgeführt; denn für jeden Punkt einer bestimmten Fläche F ist der Wert von s_1 und s_2 gleich.

Die μ-Werte für Anilin-Cyclohexan sind in der Nähe des kritischen Punktes nicht vermessen. Messungen des Extinktionskoeffizienten μ in der Nähe des kritischen Punktes sind sehr schwierig (32). Deshalb haben wir für die einzelnen Temperaturen durch ein Variationsverfahren nicht nur die Werte der O.Z.-Gleichung D und χ , sondern auch die Werte für μ bestimmt. Die Berechtigung des Gebrauches der O.Z.-Theorie wird in Kap. 4.3 nochmals diskutiert. Für Winkel um 90° ist die Strecke s_1 besonders gross und damit der Einfluss der Extinktion sehr stark. Wenn die vermessenen Intensitäten ohne Extinktionskorrektur bei einem Temperaturabstand $\Delta T \leqslant 10^{-2}[^oC]$ vom kritischen Punkt aufgetragen werden, können wir um 90° eindeutig einen Intensitätsverlust feststellen. Wir bestimmten deshalb den μ-Wert in einem Winkelbereich von 36° - $161{,}64^o$. In diesem Winkelintervall wird die Bestimmung von μ auch nicht durch eine falsche Untergrundkorrektur verfälscht, da der Untergrund in diesem Gebiet vernachlässigbar klein ist. In Abb. 13 ist der Extinktionskoeffizient als Funktion der Temperatur für c = 0,4478 und c = 0,4580 [MOL%] aufgetragen.

4.1.5 Vielfachstreuung

Die genaue Berechnung des Einflusses von Mehrfachstreuung ist ein noch nicht geklärtes Problem. Andererseits können wir eine Abschätzung für das Auftreten von Vielfachstreuung angeben (40). Solange die gestreute Intensität I_s viel kleiner ist als die Primärintensität I_o tritt keine Zweifach- und Mehrfachstreuung I_v auf

$$\frac{I_s}{I_o} \ll 1 \qquad (4.2)$$

$$I_v \approx \left(\frac{I_s}{I_o}\right)^2 \qquad (4.3)$$

Mit 4.2 gilt

$$J_v \ll J_s$$

Im folgenden wird gezeigt, dass die Abschätzung (4.2) für unsere Messungen immer erfüllt ist.

$$J_s \leq 4\pi d^2 J_s(\theta=0) = 4\pi d^2 \frac{D}{\chi^2}$$

$$I_0 = 10\ [mW]$$

Für die intensivste Streuung gilt aus Tabelle

$$D = 1{,}9 \cdot 10^{-13} \qquad \chi = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{I_s}{I_0} \leq 4 \cdot 10^{-2}$$

Für andere Messungen fällt das Verhältnis I/I_0 weit unter 1% ab. Das starke Anwachsen des Extinktionskoeffizienten in der Nähe von T_c ist nur durch eine Zunahme der Absorption erklärbar.

4.1.6 Korrektur für die Schwerkraft

Die Korrektur der Schwerkraft beeinflusst nicht die Intensitätsmessungen des Streulichtes. Dennoch erzeugt sie möglicherweise eine Verschiebung des kritischen Punktes, die bei der Bestimmung der kritischen Exponenten ν und γ bedeutend werden kann. Für die Grössen $I(0)$ und χ gelten folgende Potenzgesetze

$$J(0) = A'_\gamma |T - T_c|^{-\gamma} \qquad (1.3a)$$

$$\chi = A_\nu |T - T_c|^{\nu} \qquad (2.22)$$

Diese Potenzgesetze gelten nach der O.Z.-Theorie nur bei der kritischen Konzentration. Der Einfluss der Schwerkraft

verschiebt möglicherweise auf Grund des Eigengewichtes der Probe sowohl den kritischen Punkt T_c als auch die Konzentration der Probe in Abhängigkeit von der Höhe h.
Rice (41) benutzt die Abhängigkeit des T_c-Punktes vom Druck zur Abschätzung der Schwerkraft. Es gilt

$$T_c = T_{c,o} + \frac{dT_c}{dp}$$

[$T_{c,o}$ kritischer Punkt bei einer Atmosphäre]
Da bei unseren Messungen das effektive Streuvolumen sich immer im Drehmittelpunkt der Probe befand, ist die maximale Höhe h_o der Streuflüssigkeit über diesem Eigenvolumen $h_o = 2,5$ [cm].

J. B. Hildebrand (30) hat herausgefunden, dass T_c sich um 0,03875 [°C /atm] für das System Perfluoromethylcyclohexan - Carbon Tetrachlorid ändert. Für das System Anilin-Cyclohexan berechnen wir damit eine Verschiebung von T_c um $\Delta T_c = 8,2 \cdot 10^{-5}$ [°C]. An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, dass die Temperaturverschiebung über dem Laserstrahldurchmesser um einen Faktor 10 kleiner ist und deshalb keinen Einfluss auf die Temperaturmessung hat. Unter Benutzung der Koexistenzkurve mit A = 0,176 rechnet Rice die Konzentrationsverschiebung aus

$$\Delta X_c = A \, | \Delta T_c |^{\frac{1}{3}}$$

$$\Delta X_c = 7,56 \cdot 10^{-3} \, [MOL\%]$$

Mit $X_c = 0,4499$ [MOL%] für Anilin-Cyclohexan gilt

$$\frac{\Delta X_c}{X_c} = 1,7\ \%$$

A.V. Voronel und Gitterman (42) benutzen bei ihrer Abschätzung ebenfalls das Eigengewicht der Streuprobe. Sie erhalten folgende Formel

$$X_1 - X_1^{cr} = \left[\frac{6g}{B} \left(M_1 - v_1 \frac{M_{cr}}{v_{cr}} \right) h_o \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$M_{cr} = M_1 X_1^{cr} + M_2 X_2^{cr} \qquad v_{cr} = v_1 X_1^{cr} + v_2 X_2^{cr} \qquad X_2^{cr} = 1 - X_1^{cr}$$

[M_1 Molekulargewicht, v_1 Molekularvolumen, X_1, X_2 Molenbruch von Substanz 1 bzw. 2, X_1^{cr} Molenbruch von Substanz 1 bei der kritischen Konzentration]

B ist gleich der dritten Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration X_1 am kritischen Punkt. Die Grösse B wird von Voronel und Giterman nach Messungen von I. R. Krichevskii (43) und E.V. Matizen abgeschätzt.

$$B = (2 - 5)\ [J \cdot MOL^{-1} \cdot (\text{Molenbruch})^3]$$

Mit B = 5 $[J \cdot MOL^{-1} \cdot (\text{Molenbruch})^3]$ berechnet sich X_c zu

$$X_c = 7{,}2 \cdot 10^{-3}\ [MOL\%]$$

Mit der Koexistenzkurve und A = $0{,}19 \cdot 10^3$ gilt für ΔT_c

$$\Delta T_c = 7{,}1 \cdot 10^{-5}\ [^\circ C]$$

Beide Abschätzungen liefern ungefähr dieselbe Grössenordnung in den Verschiebungen von ΔT_c und ΔX_c.

Experimentell ist noch nicht geklärt, ob diese theoretischen Abschätzungen richtig sind. Zwar haben Messungen von H.L. Lorentzen und B. Hansen (44) diese Abschätzungen bestätigt. Andererseits führt auf Grund von neueren Messungen Y. P. Blagoi (45) Konzentrationsverschiebungen in der Nähe der Phasentrennungstemperatur auf Temperaturgradienten in der Probe zurück. Er hat das binäre System $CH_4 - CF_4$ gewählt. Der Unterschied in den Dichten von $\varrho CF_4 / \varrho CH_4$ hat den Betrag 5 und deshalb ist diese Substanz zur Untersuchung von hydrostatischen Effekten sehr geeignet. Sie benutzten eine 5 [cm] hohe Zelle. In dieser konnten sie einen definierten Temperaturgradienten einstellen und Konzentrationsverschiebungen ΔX in Abhängigkeit von der Höhe h auf $\Delta X / \Delta h = 0{,}01$ [MOL%/cm] genau bestimmen. Das Resultat der Messungen lässt sich wie folgt zusammenfassen.

Bei einem $\Delta T > 10^{-3}$ [°C] bewirkt ein konstanter Temperaturgradient von 0,002 [°C/cm] einen messbaren Konzentrationsgradienten. Andererseits erzeugt der Gravitationseffekt ohne Temperaturgradienten bei $\Delta T > 10^{-3}$ [°C] keinen nachweisbaren Konzentrationsgradienten, der grösser als 10^{-2}[MOL%/cm] ist. Bei Testmessungen in der Küvette konnten wir keine Temperaturgradienten $> 10^{-3}$[°C] nachweisen. Deshalb ist bei unseren Messungen die Konzentrationsverschiebung wahrscheinlich kleiner als die Abschätzungen von Rice und Voronel. Die theoretischen Abschätzungen von Rice und Voronel (41,42)geben die obere Grenze für Konzentrationsverschiebungen an.

4.2 Variationsverfahren zur Ermittlung der gesuchten Parameter

Die gesuchten Parameter D und χ aus der O.Z.-Gleichung und der Extinktionskoeffizient μ für das System Anilin-Cyclohexan oder die Parameter D, χ und μ aus der modifizierten O.Z.-Theorie für die Systeme Dekan-Chlorex und Dodekan-Chlorex werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (46) entwickelt. Diese Methode gibt ein Verfahren an, wie aus einer Menge N gemessener Werte L_i, die einer Funktion G_i (X,Y,Z...) entsprechen, die der direkten Messung nicht zugänglichen Parameter X, Y, Z gefunden werden. Die Anzahl der gesuchten Parameter sei NO. Es muss gelten, dass NO < N ist. Die gemessenen Werte L_i sind mit bestimmten Fehlern versehen. Aus den N Gleichungen ergibt sich folgendes Gleichungssystem

$$\begin{aligned} G_1(X,Y,\dots) &= L_1 \\ &\vdots \\ G_N(X,Y,\dots) &= L_N \end{aligned} \qquad (4.4)$$

Für die ersten NO Gleichungen ergeben sich etwas andere Werte für X, Y... als für die letzten NO Gleichungen. Das Gleichungssystem (4.4) wird dadurch widerspruchsfrei gemacht, dass Fehlerkorrekturen an die gemessenen Werte L_i angebracht werden.

$$\begin{aligned} G_1(X,Y,\dots) - L_1 &= v_1 \\ &\vdots \\ G_N(X,Y,\dots) - L_N &= v_N \end{aligned} \qquad (4.5)$$

Die Fehlerkorrekturen v_i müssen so gewählt werden, dass die Summe FMIN der Fehler v_i ein Minimum hat. Dabei wird die Annahme gemacht, dass die gemessenen Werte L_i mit dem gleichen statistischen Fehler behaftet sind.

$$FMIN = \sum_{i=1}^{N} v_i^2 = MIN \qquad (4.6)$$

Zur praktischen Berechnung ist es einfacher, die Funktionen $G_i\ (X, Y, \ldots)$ zu linearisieren. Dazu werden die Funktion in eine Taylorreihe entwickelt, die nach dem linearen Gliede abgebrochen wird unter der Annahme, dass der Schätzwert der Parameter $X_0, Y_0, \ldots$ dem wirklichen Wert von X, Y,... sehr gut angepasst ist.

$$G_i(X, Y, \ldots) = G_i(X_0, Y_0, \ldots) + a_i x + b_i y + z_i z$$

Mit

$$X - X_0 = x$$

$$Y - Y_0 = y$$

$$\vdots$$

und

$$a_i = \frac{\partial G}{\partial X}\Big|_{X_0}$$

$$b_i = \frac{\partial G}{\partial Y}\Big|_{Y_0}$$

$$\vdots$$

definieren wir

$$L_i - G_i(X_0, Y_0, \ldots) = l_i$$

so wird Gl. (4.5)

$$\begin{aligned} v_1 &= a_1 x + b_1 y \ldots - l_1 \\ &\vdots \\ v_N &= a_N x + b_N y \ldots - l_N \end{aligned} \qquad (4.7a)$$

Dieses Gleichungssystem kann in Matrizenform geschrieben werden

$$\vec{v} = \vec{\vec{A}}\,\vec{x} - \vec{l} \qquad (4.7b)$$

mit

$$\vec{\vec{A}} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \ldots \\ \vdots & \\ a_N & b_N \ldots \end{pmatrix} \quad \vec{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_N \end{pmatrix} \quad \vec{l} = \begin{pmatrix} l_1 \\ \vdots \\ l_N \end{pmatrix} \quad \vec{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Aus der Bedingung, dass Gl. (4.6) ein Minimum hat, können wir folgendes Gleichungssystem mit Gl. (4.7b) herleiten.

$$\vec{\vec{A}}^T \vec{v} = \vec{\vec{A}}^T \vec{\vec{A}} \vec{x} - \vec{\vec{A}}^T \vec{l} = 0$$

$$\vec{\vec{N}} = \vec{\vec{A}}^T \vec{\vec{A}} \qquad (4.8)$$

Wir haben die Schätzwerte X_o, Y_o,... und das Minimum der Funktion FMIN durch ein numerisches Variationsverfahren ermittelt. Wir gaben Werte X_o^o, Y_o^o,... vor. Die Werte X_o^o, Y_o^o,... wurden durch ein Rasterverfahren verändert.

$$XD(I) = X_o + I \cdot DX$$
$$YD(I) = Y_o + I \cdot DY$$
$$\vdots$$

Mit I = -1,0,+1
In einem Minimalisierungsverfahren wurde der Parametersatz $XD(I_o)$, $YD(I_o)$,... ermittelt, der die Funktion FMIN zum Minimum macht.

$$FMIN = MIN$$

Dann wird $XD(I_o) = X_o$, $YD(I_o) = Y_o$,... gesetzt und das Rasterverfahren wiederholt. Wenn XD(0), YD(0),... FMIN zum Minimum macht, wird das Raster DX, DY,... halbiert. Nach fünf- oder sechsmaliger Halbierung des Rasters wird die Rechnung abgebrochen. Die Gauss'sche Methode erlaubt eine Abschätzung der Fehler X_o,Y_o,... Der mittlere Fehler der Beobachtungen berechnet sich aus

$$FM = \sqrt{\frac{FMIN}{N - NO}}$$

und der mittlere Fehler der Parameter X, Y,... aus

$$FMX = \frac{FM}{\sqrt{P_x}} \quad , \quad FMY = \frac{FM}{\sqrt{P_y}} \quad \ldots$$

Die Grössen p_x, p_y,... werden Gewichtsreziproke genannt und sind gleich den Diagonalelementen der inversen Matrix $\overrightarrow{\overrightarrow{M}}$

$$\overrightarrow{\overrightarrow{M}}^{-1} = \left(\overrightarrow{\overrightarrow{A}}^{T} \cdot \overrightarrow{\overrightarrow{A}}\right)^{-1}$$

Wir haben die Matrix M berechnet und konnten somit auch die Fehlergrenzen für X_o, Y_o,... abschätzen.

4.3 Darstellung der Messergebnisse

In Kap. 4.1.4 habe ich schon kurz erwähnt, dass der Extinktionskoeffizient μ ebenfalls mit den O.Z.-Parametern D und χ durch ein Minimalisierungsverfahren ermittelt wird. Für das Minimalisierungsverfahren wird die Annahme gemacht, dass die O.Z.-Formel (2.41) richtig ist. Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich aus drei Gründen:

1. Bei allen bisherigen binären Flüssigkeitsgemischen wurde die Gültigkeit der O.Z.-Formel bestätigt.
2. Bei Temperaturabständen $\Delta T > 10^{-1}$ [°C] ist der Extinktionskoeffizient μ bei dem System Anilin-Cyclohexan kleiner als $\mu \leq 10^{-2}$ [mm^{-1}]. Der Fehler an den Intensitätsmessungen wird dann ebenfalls kleiner als 1%. Die gemessenen Intensitäten lassen sich ohne Extinktionskorrektur in O.Z.-Plots darstellen und ergeben die erwarteten O.Z.-Geraden.
3. Der dritte und wichtigste Grund ist folgender:
   Die gemessenen Intensitäten werden sehr gut durch die drei Parameter D, χ und μ in der O.Z.-Formel und der Extinktionskorrektur dargestellt. Die O.Z.-Formel und die Extinktionskorrektur sind spezielle Funktionen. Fits mit diesen Funktionen geben nur dann kleine Fehlerquadrate, wenn die gemessenen Werte tatsächlich durch diese Funktionen beschrieben werden.

Die benutzte Minimalisierungsfunktion FMIN lautet

$$FMIN = \sum_{i=1}^{N} \left[I(k(\theta_i)) - B(\theta) \frac{D}{\chi^2 + k^2(\theta_i)} \right]^2$$

[$B(\theta_i)$ Extinktionskorrektur, $I(k)$ gemessene Intensität beim Winkel θ_i, D, χ O.Z.-Parameter, k Wellenvektor]

Es ist schon in Kap. 4.1.4 erklärt worden, dass der Fit zur Minimalisierung des Parameters μ nur in einem Winkelbereich von 36° - $162,64^\circ$ durchgeführt wird.

Das Minimalisierungsverfahren ist in Kap. 4.2 erläutert worden. Die gefitteten Parameter und ihre statistischen Fehler sind in der Tabelle 2 für die Messungen bei den verschiedenen Konzentrationen aufgezeichnet. Der statistische Fehler der 1/I(0) Werte ist leicht aus den Fehlern von D und χ zu berechnen. Die Werte von χ und 1/I(0) werden gegen $T - T_c$ aufgetragen (Abb. 17). Diese Diagramme werden in Kap. 4.4 ausführlich diskutiert.

Die statistischen Fehler der μ - Werte sind alle kleiner als 1%. Die μ Werte sind in einem log-log-Diagramm gegen den Temperaturabstand $T - T_c$ aufgetragen. Die Kurven (Abb. 13) unserer Messungen für das System Anilin-Cyclohexan haben für die Konzentration X = 47,3 [WT%] die gleiche Form wie die Messung von Chu bei den Systemen Decan-Chlorex und Dodecan - Chlorex (32). Obwohl keine einfache Funktion für die μ Werte in Abhängigkeit des Temperaturabstandes uns bekannt ist, lassen die Werte einen systematischen Fehler in μ zu.

Das gleiche Problem tritt bei den D-Werten auf. Der statistische Fehler der D-Werte ist im Mittel kleiner als 3%. Die Abweichungen der D-Werte für die verschiedenen ΔT - Werte für eine Konzentration sind im Mittel 10%. Falls der D-Wert systematisch mit kleiner werdendem ΔT - Werten anwächst oder abnimmt, ohne singulär zu werden, ist dieser Verlauf mit der O.Z.-Gleichung (2.41) verträglich. Dieser Fall ist möglicherweise bei der Konzentration X = 0,4475 [MOL%] gegeben. Bei den anderen Konzentrationen oszillieren die D-Werte dagegen.

Am eindeutigsten schliessen wir aus den O.Z.-Plots (Abb. 14) auf einen systematischen Fehler. Die gemessenen Werte im Winkelbereich grösser als 90° liegen nicht auf den ausgezogenen Geraden, die mit Hilfe der gefitteten Werte D und χ berechnet wurden. Bei den Konzentrationen X = 0,4475 [MOL%] und X = 0,4580 [MOL%] liegen die Messpunkte für Winkel $> 90^o$ um 90° systematisch unterhalb der gefitteten Geraden, bei Winkel um $161,64^o$ eindeutig oberhalb der Geraden. Bei der Konzentration X = 0,4370 [MOL%] liegen die Messwerte für

TABELLE 2

X = 0.4475 MOL % Winkelbereich 36° - 155,5°

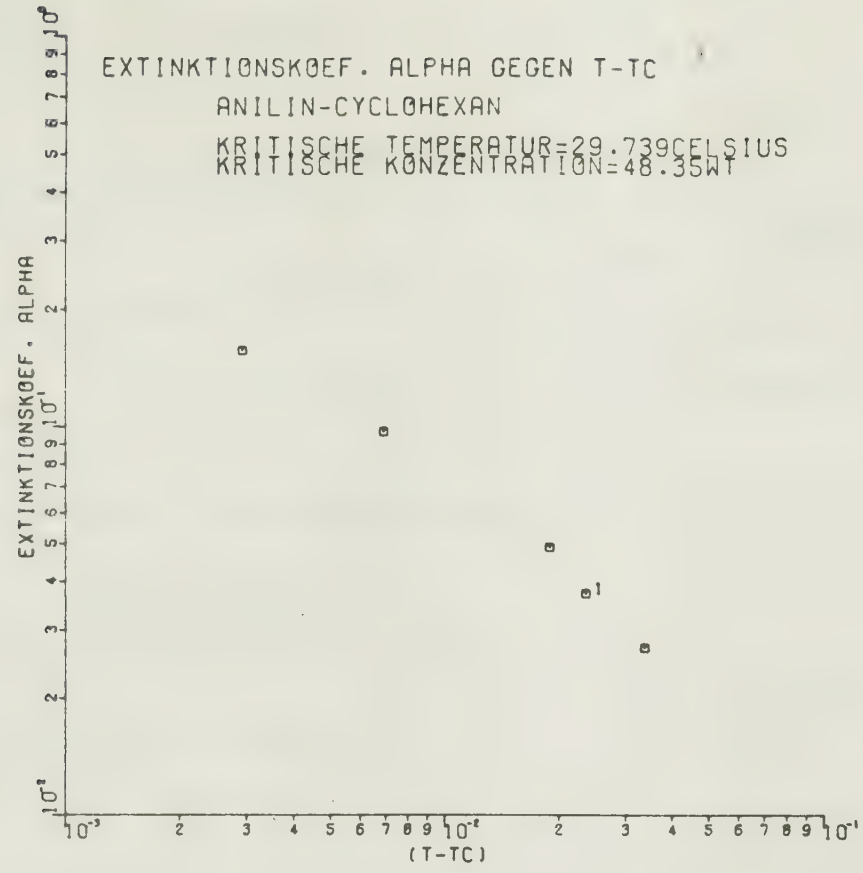
$T - T_p$ °C	$D \cdot 10^{-13}$	$\chi \cdot 10^{-4}$	μ [1/mm]
0.284_8	1.53 ± 0.01	9.50 ± 0.05	
0.257_0	2.10 ± 0.02	10.64 ± 0.05	
0.221_3	1.66 ± 0.02	8.97 ± 0.05	
0.190_5	1.56 ± 0.01	7.82 ± 0.03	
0.163_7	1.48 ± 0.01	7.11 ± 0.03	
0.141_9	1.49 ± 0.01	6.57 ± 0.03	
0.120_1	1.26 ± 0.04	5.64 ± 0.04	
0.097_2	1.44 ± 0.25	5.06 ± 0.02	0.012
0.081_4	1.58 ± 0.03	4.54 ± 0.01	0.063
0.063_5	1.67 ± 0.02	3.99 ± 0.01	0.073
0.047_6	1.71 ± 0.10	3.44 ± 0.01	0.095
0.026_8	1.71 ± 0.01	2.53 ± 0.01	0.159
0.019_8	1.75 ± 0.01	2.34 ± 0.01	0.153
0.013_9	1.80 ± 0.04	1.98 ± 0.01	0.184
0.009_4	2.00 ± 0.06	1.87 ± 0.01	0.217
0.003_9	2.15 ± 0.03	1.67 ± 0.01	0.255

T A B E L L E 2

Winkelbereich 36° - $155{,}5^{\circ}$

X = 0.4580 MOL %

$T - T_p$ °C	$D \cdot 10^{-13}$	$\chi \cdot 10^{-4}$	μ [1/mm]
0.303_6	1.12 ± 0.05	11.82 ± 0.21	
0.253_0	1.08 ± 0.02	10.40 ± 0.07	
0.199_4	1.21 ± 0.02	9.67 ± 0.05	
0.159_8	1.04 ± 0.02	7.97 ± 0.04	
0.126_0	1.18 ± 0.01	7.58 ± 0.02	
0.095_3	1.14 ± 0.01	6.46 ± 0.01	
0.080_4	1.10 ± 0.01	5.43 ± 0.02	
0.049_6	1.20 ± 0.01	4.76 ± 0.01	0.051
0.033_7	1.04 ± 0.01	3.62 ± 0.01	0.027
0.018_9	1.06 ± 0.05	2.91 ± 0.01	0.049
0.006_9	1.16 ± 0.01	2.49 ± 0.01	0.077
0.002_9	1.53 ± 0.05	2.09 ± 0.01	0.148
	X = 0.4370 MOL %		
0.220_3	1.26 ± 0.01	8.78 ± 0.06	
0.194_0	1.24 ± 0.01	7.97 ± 0.05	
0.167_2	1.42 ± 0.01	7.77 ± 0.04	
0.150_3	1.14 ± 0.01	7.50 ± 0.04	
0.093_7	1.24 ± 0.01	5.46 ± 0.02	
0.065_0	1.28 ± 0.01	4.68 ± 0.02	0.013
0.042_8	1.16 ± 0.01	3.50 ± 0.01	
0.021_3	1.50 ± 0.03	2.93 ± 0.01	0.078
0.011_4	1.50 ± 0.06	2.74 ± 0.01	0.102


EXTINKTIONSKOEF. ALPHA GEGEN T-TC
ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE TEMPERATUR=29.739CELSIUS
KRITISCHE KONZENTRATION=48.35WT
EXTINKTIONSKOEF. ALPHA
(T-TC)

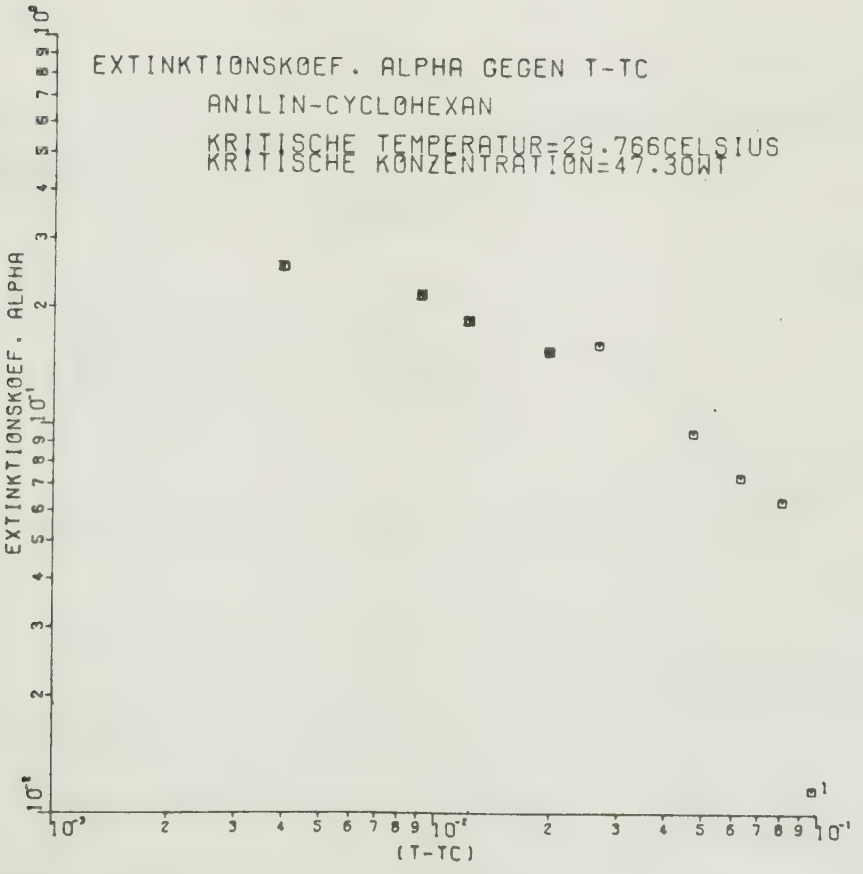
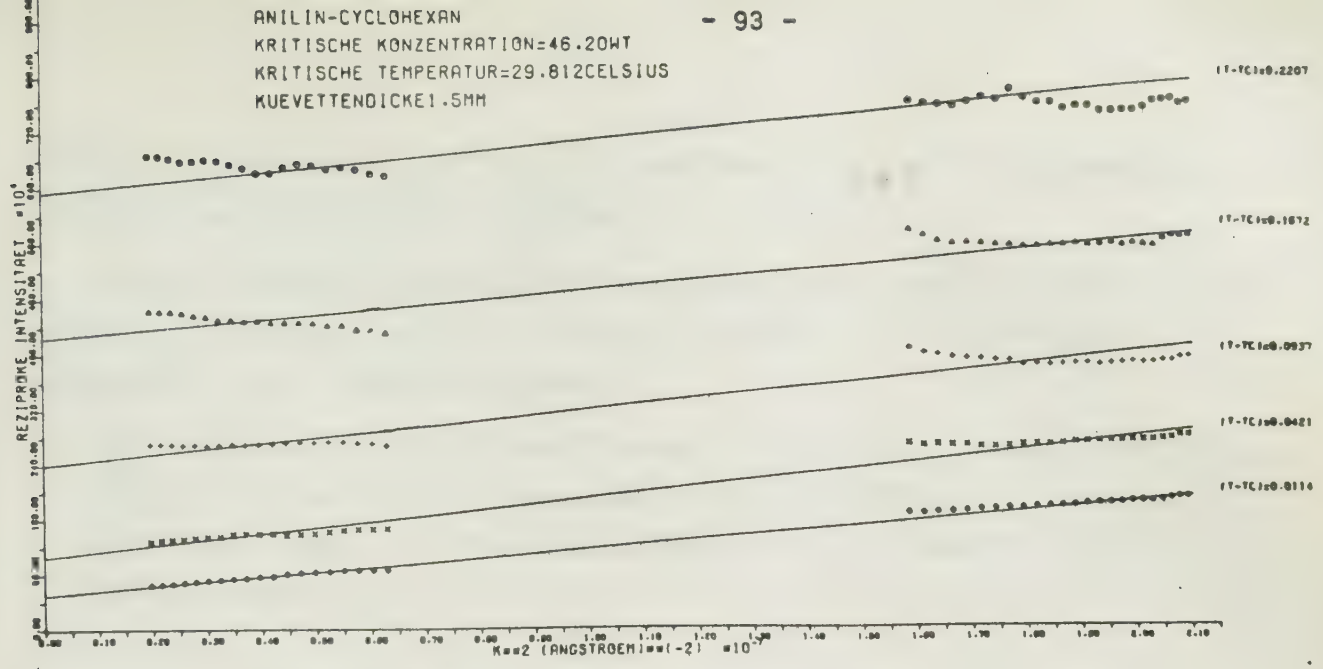
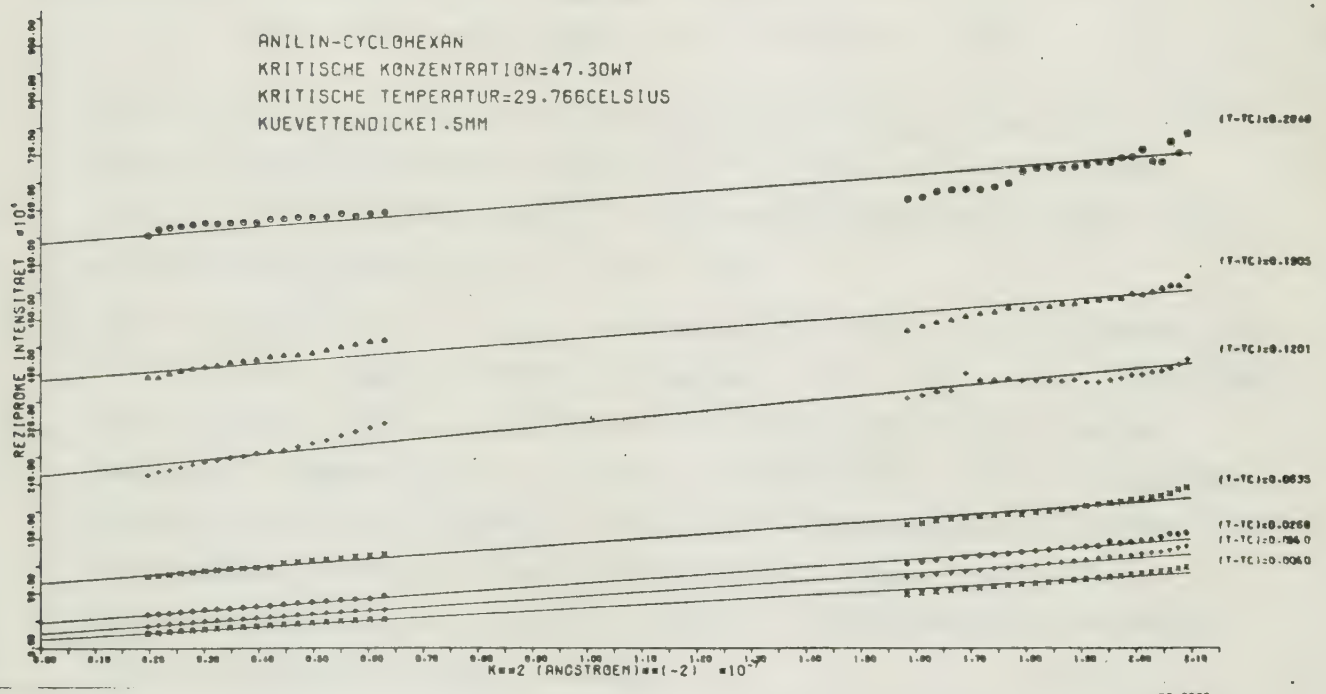

EXTINKTIONSKOEF. ALPHA GEGEN T-TC
ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE TEMPERATUR=29.766CELSIUS
KRITISCHE KONZENTRATION=47.30WT
EXTINKTIONSKOEF. ALPHA
(T-TC)

Abb. 13


ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE KONZENTRATION=46.20WT
KRITISCHE TEMPERATUR=29.812CELSIUS
KUEVETTENDICKE1.5MM
REZIPROKE INTENSITAET *10¹
K**2 (ANGSTROEM)**(-2) *10⁻²


ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE KONZENTRATION=47.30WT
KRITISCHE TEMPERATUR=29.766CELSIUS
KUEVETTENDICKE1.5MM
REZIPROKE INTENSITAET *10¹
K**2 (ANGSTROEM)**(-2) *10⁻²

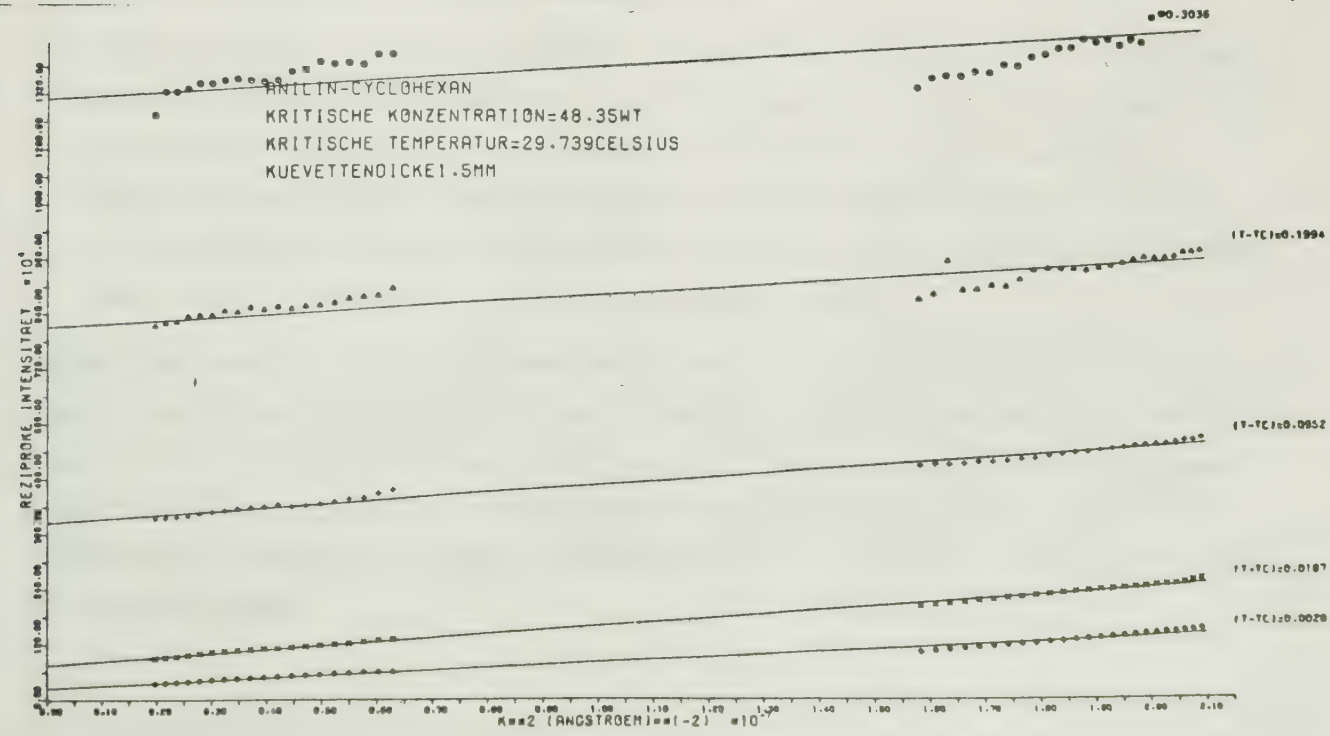

ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE KONZENTRATION=48.35WT
KRITISCHE TEMPERATUR=29.739CELSIUS
KUEVETTENDICKE1.5MM
REZIPROKE INTENSITAET *10¹
K**2 (ANGSTROEM)**(-2) *10⁻²

Abb. 14

Winkel grösser als 90° um 90° oberhalb und die Messwerte um $161{,}64^{o}$ unterhalb der Geraden.

Diese systematischen Fehler führen wir auf eine nicht ganz exakte Volumenkorrektur zurück. In Kap. 4.1.2 haben wir folgende drei Annahmen gemacht:

1. Der Drehpunkt der Streuküvette $\vec{d}_p$ fällt mit dem Mittelpunkt $\vec{d}_m$ der Streuküvette zusammen. Eine Differenz $\vec{d}_s = \vec{d}_p - \vec{d}_m$ bewirkt, dass für die Berechnung des Volumenfaktors VOL (α) nicht mehr gilt

$$\text{VOL}\ (\alpha) = \text{VOL}\ (180^{o} - \alpha) \qquad 0^{o} \leqslant \alpha \leqslant 90^{o}$$

   Eine Korrekturgrösse für die Differenz $\vec{d}_s$ haben wir durch das Minimalisierungsverfahren bei Temperaturabständen $\Delta T \geqslant 10^{-1}[^{o}C]$ für die O.Z.- Geraden ermittelt. Für alle Konzentrationen war $d_s < 0{,}3$ [mm].

2. Der Laserstrahl hat ein rechteckiges Profil. Wir haben das Profil des Laserstrahles vermessen ([19]). In erster Näherung ist dieses Profil durch ein rechteckiges Profil darzustellen. Andererseits hat der Laserstrahl einen endlichen Abfall von dem Plateau. Gerade bei Winkeln um 90° kann die Differenz zwischen dem tatsächlichen Profil und dem approximierten rechteckigen Profil eine deutlich andere Intensitätskorrektur ergeben.

3. Die Blenden B1 und B2 haben einen Durchmesser von 1,5 [mm], und das Streuvolumen und der Empfänger sind 17,75 [cm] voneinander entfernt. Wir haben das Volumen V_e, das der Empfänger sieht, durch einen Zylinder approximiert. Auch diese Approximation ist nicht ganz richtig, da in Wirklichkeit das Volumen V_e ein Kegelstumpf ist.

Die Unsymmetrie der Volumenberechnung durch die Differenz $\vec{d}_s$ und die Berücksichtigung des tatsächlichen Laserstrahlprofils und des richtigen Volumens V_e sind gleichsinnige Korrekturen, die zusammen eine Intensitätskorrektur hervorrufen, die die systematische Abweichung der Messwerte von den O. Z.- Geraden aufheben kann.

Ausserdem zeigen die Messwerte in den O. Z. - Plots einzelne kleine Sprünge. Diese Diskontinuität wird durch Nullpunktsschwankungen des Galvanometerverstärkers erzeugt; denn die Temperaturschwankungen des Experimentierraumes betrugen mehr als 3 [°C]. Wir haben deshalb den Nullpunkt während jeder Messung nach allen 20 Messpunkten kontrolliert und gegebenenfalls neu eingestellt. Die Nullpunktsschwankungen sind statistisch verteilt und können deshalb keinen systematischen Fehler in den Intensitätsmessungen in Abhängigkeit vom Winkel verursachen. Andererseits können die Nullpunktsschwankungen die Intensitätsmessungen empfindlich stören, falls die Streuintensitäten gering sind. Dieses ist besonders bei Messungen an den Systemen Decan-Chlorex und Dodecan-Chlorex der Fall. Bei diesen Systemen erzeugt die Störung der Nullpunktsschwankungen grössere Fehler als die nicht ganz richtige Intensitätskorrektur.

Bei den Auswertungen der Messungen bis zu Winkeln von 21,6° werden die ermittelten μ - Werte aus der Auswertung bis zu einem Winkel von 36° benutzt, und es werden nur noch die χ und D - Werte (Tabelle 3) durch das Minimalisierungsverfahren errechnet. Die O. Z. - Plots sind in Abb. 15 , die χ und 1/I(0) - Plots in Abb. 18 dargestellt. In den O. Z. - Plots (Abb. 16) bis 7,2° liegen die gemessenen reziproken Intensitäten, die durch Zeichen dargestellt sind, nur in einem Winkelbereich von 7,2° - 68,4° auf den gefitteten Geraden. Die Messpunkte im Winkelbereich von 111,6° - 155,52° liegen unterhalb der gefitteten Geraden. Aus den Plots ist ersichtlich, dass im Winkelbereich von 7,2° - 21,6° die reziproken Intensitäten stark abfallen, d.h. dass die Intensitäten stark anwachsen. Dadurch werden die Minimalisierungsfits nach den kleinsten Fehlerquadraten in der beschriebenen Form beeinflusst. Das starke Anwachsen der Intensitäten ist mit Hilfe von 3 verschiedenen Fehlerquellen zu erklären, falls es sich nicht um eine wirkliche Anomalie des Systems Anilin-Cyclohexan handelt:

T A B E L L E 3

Mit Untergrundskorrektur

X = 0.4475 MOL % Winkelbereich 21.0 - 155,5°

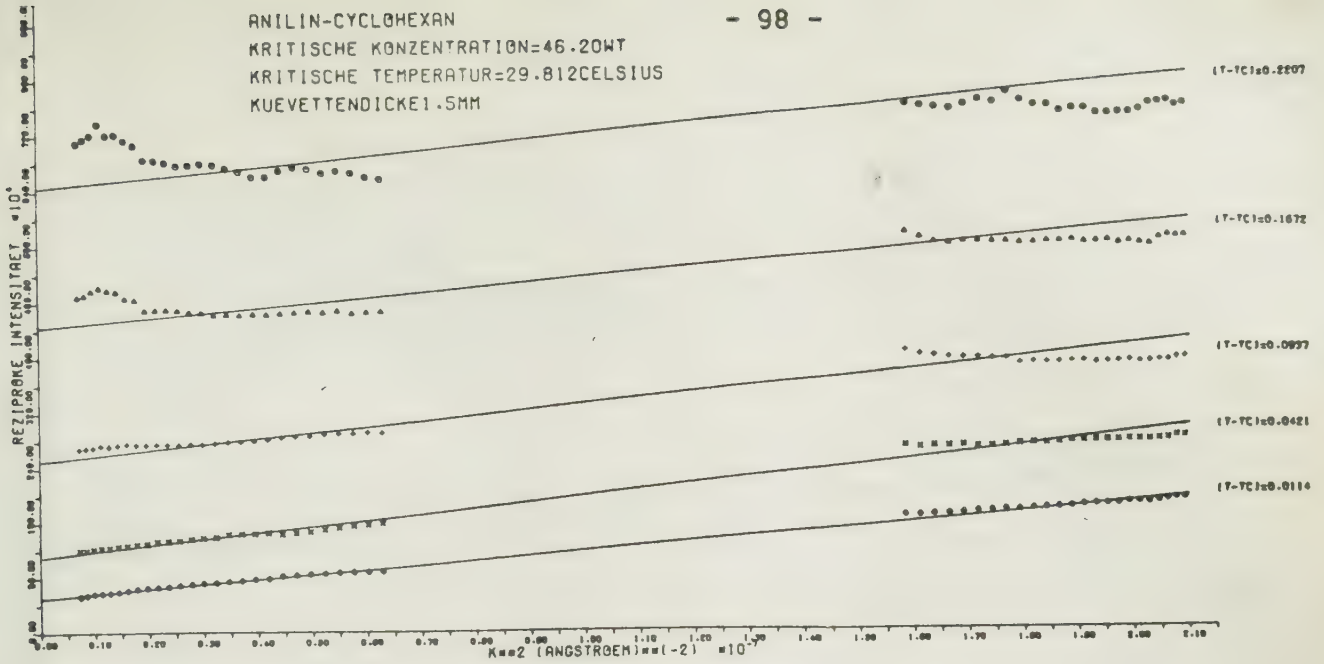
$T - T_p$ °C	$D \cdot 10^{-13}$	$X \cdot 10^{-4}$
0.284_8	2.19 ± 0.70	11.57 ± 1.72
0.257_0	1.85 ± 0.30	9.89 ± 0.89
0.221_3	1.65 ± 0.36	8.92 ± 0.97
0.190_5	1.54 ± 0.22	7.74 ± 0.55
0.163_7	1.44 ± 0.23	6.96 ± 0.55
0.141_9	1.46 ± 0.22	6.43 ± 0.47
0.120_1	1.28 ± 0.04	5.32 ± 0.44
0.097_2	1.39 ± 0.03	4.90 ± 0.04
0.081_4	1.49 ± 0.03	4.35 ± 0.02
0.063_5	1.63 ± 0.04	3.90 ± 0.01
0.047_6	1.61 ± 0.05	3.26 ± 0.01
0.026_8	1.65 ± 0.03	2.44 ± 0.01
0.019_8	1.63 ± 0.04	2.18 ± 0.01
0.013_9	1.66 ± 0.04	1.82 ± 0.01
0.009_4	1.80 ± 0.05	1.66 ± 0.01
0.003_9	1.92 ± 0.06	1.43 ± 0.01

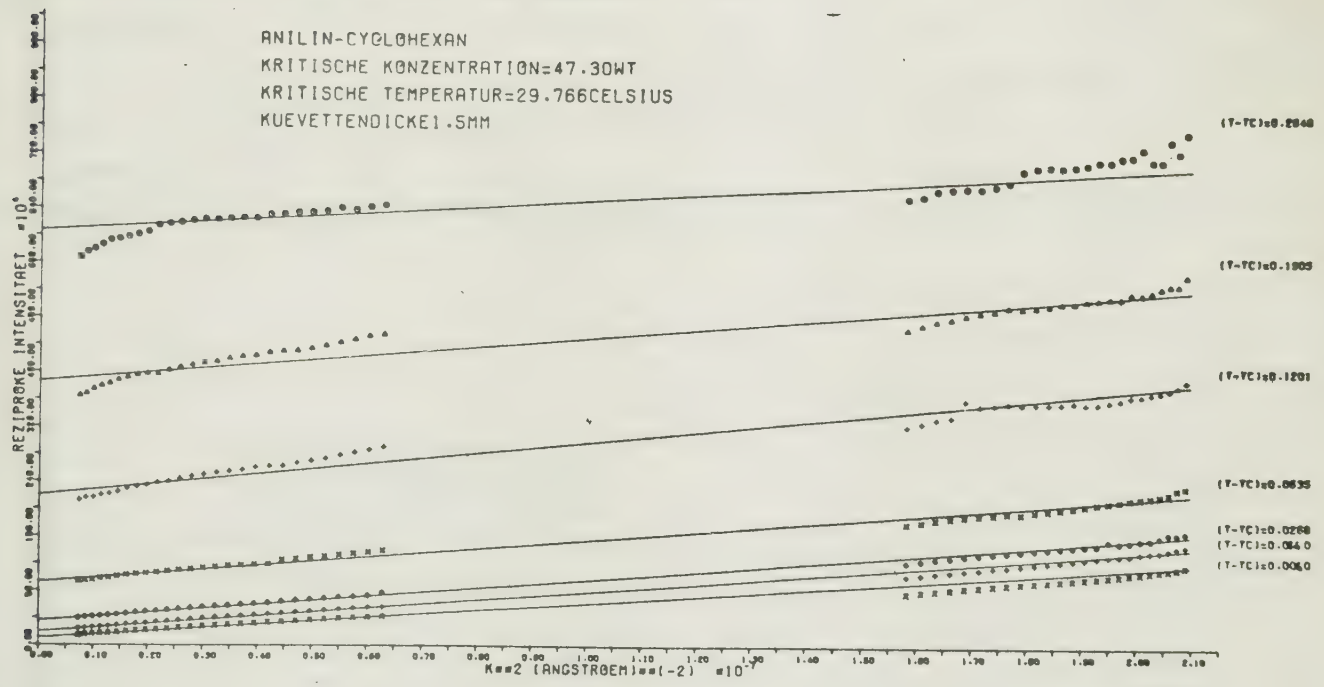
T A B E L L E 3

Mit Untergrundskorrektur

Winkelbereich 21° - $155{,}5^{\circ}$

$T - T_p$ °C	$D \cdot 10^{-13}$	$X \cdot 10^{-4}$	
0.303_6	1.35 ± 0.97	13.2 ± 4.49	X = 0.458 MOL %
0.253_0	1.28 ± 0.52	11.6 ± 2.32	
0.199_4	1.40 ± 0.30	10.6 ± 1.77	
0.159_8	1.14 ± 0.02	8.54 ± 0.11	
0.126_0	1.30 ± 0.02	8.13 ± 0.05	
0.095_3	1.16 ± 0.02	6.65 ± 0.03	
0.080_4	1.11 ± 0.04	5.56 ± 0.03	
0.049_6	1.16 ± 0.02	4.66 ± 0.01	
0.033_7	1.04 ± 0.04	3.57 ± 0.02	
0.018_9	1.12 ± 0.03	2.83 ± 0.01	
0.006_9	1.08 ± 0.05	2.23 ± 0.01	
0.002_9	1.66 ± 0.06	1.94 ± 0.01	
0.220_3	1.28 ± 0.06	9.07 ± 0.12	X = 0.437 MOL %
0.194_0	1.17 ± 0.06	7.89 ± 0.07	
0.167_2	1.40 ± 0.08	7.89 ± 0.06	
0.150_3	1.37 ± 0.28	7.50 ± 0.05	
0.093_7	1.23 ± 0.23	5.55 ± 0.02	
0.065_0	1.26 ± 0.13	4.68 ± 0.01	
0.042_8	1.13 ± 0.17	3.54 ± 0.01	
0.021_3	1.48 ± 0.14	2.93 ± 0.005	
0.011_4	1.48 ± 0.13	2.73 ± 0.005	


ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE KONZENTRATION=46.20WT
KRITISCHE TEMPERATUR=29.812CELSIUS
KUEVETTENDICKE1.5MM
REZIPROKE INTENSITAET *10⁴
K**2 (ANGSTROEM)**(-2) *10⁻²
(T-TC)=0.2207
(T-TC)=0.1672
(T-TC)=0.0997
(T-TC)=0.0421
(T-TC)=0.0114


ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE KONZENTRATION=47.30WT
KRITISCHE TEMPERATUR=29.766CELSIUS
KUEVETTENDICKE1.5MM
REZIPROKE INTENSITAET *10⁴
K**2 (ANGSTROEM)**(-2) *10⁻²
(T-TC)=0.2848
(T-TC)=0.1905
(T-TC)=0.1201
(T-TC)=0.0635
(T-TC)=0.0268
(T-TC)=0.0140
(T-TC)=0.0060

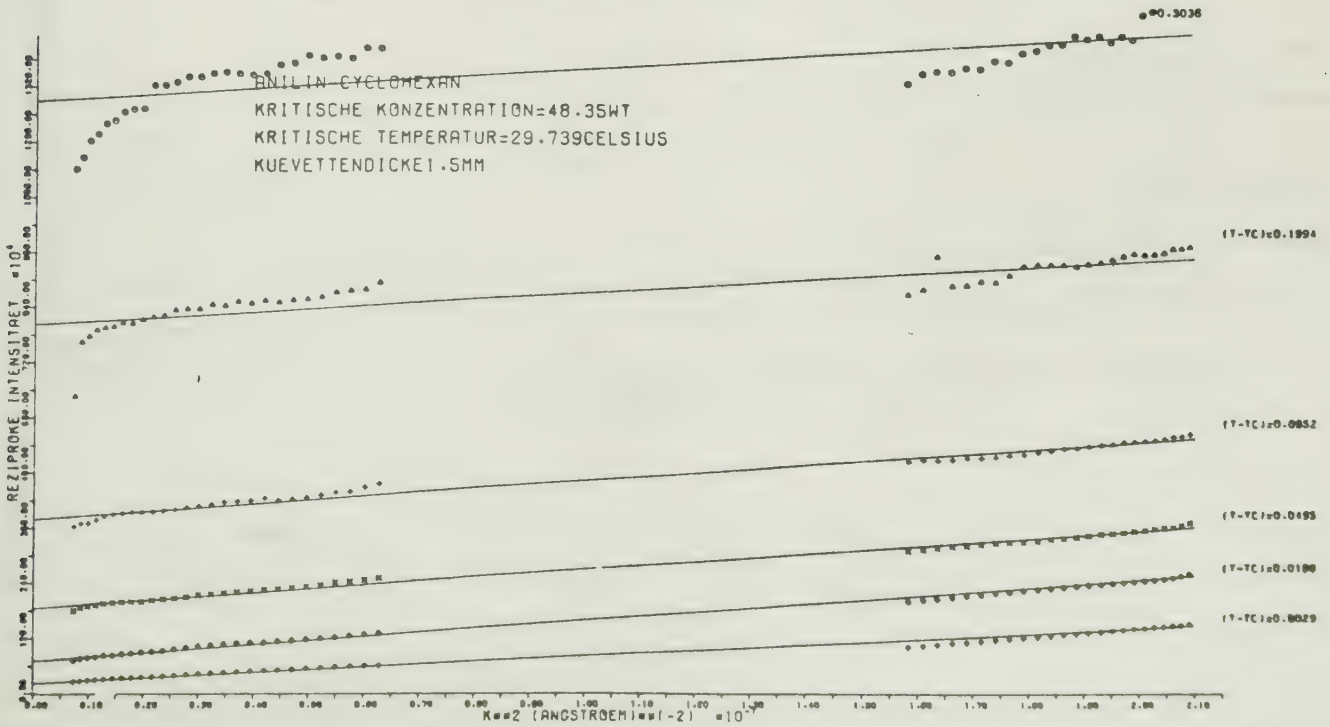
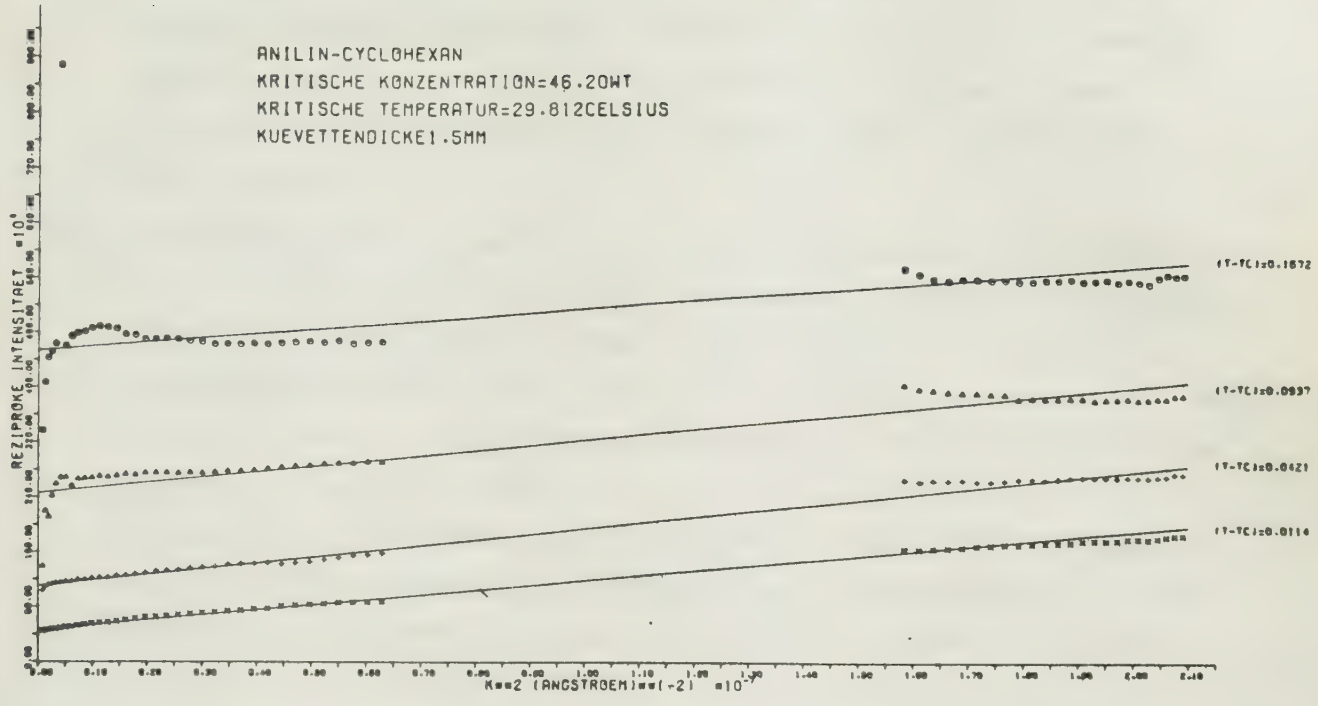

ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE KONZENTRATION=48.35WT
KRITISCHE TEMPERATUR=29.739CELSIUS
KUEVETTENDICKE1.5MM
REZIPROKE INTENSITAET *10⁴
K**2 (ANGSTROEM)**(-2) *10⁻²
(T-TC)=0.3038
(T-TC)=0.1994
(T-TC)=0.0952
(T-TC)=0.0495
(T-TC)=0.0180
(T-TC)=0.0029

Abb. 15


ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE KONZENTRATION=46.20WT
KRITISCHE TEMPERATUR=29.812CELSIUS
KUEVETTENDICKE1.5MM
REZIPROKE INTENSITAET *10¹
K**2 (ANGSTROEM)**(-2) *10⁻⁷
(T-TC)=0.1872
(T-TC)=0.0937
(T-TC)=0.0421
(T-TC)=0.0114

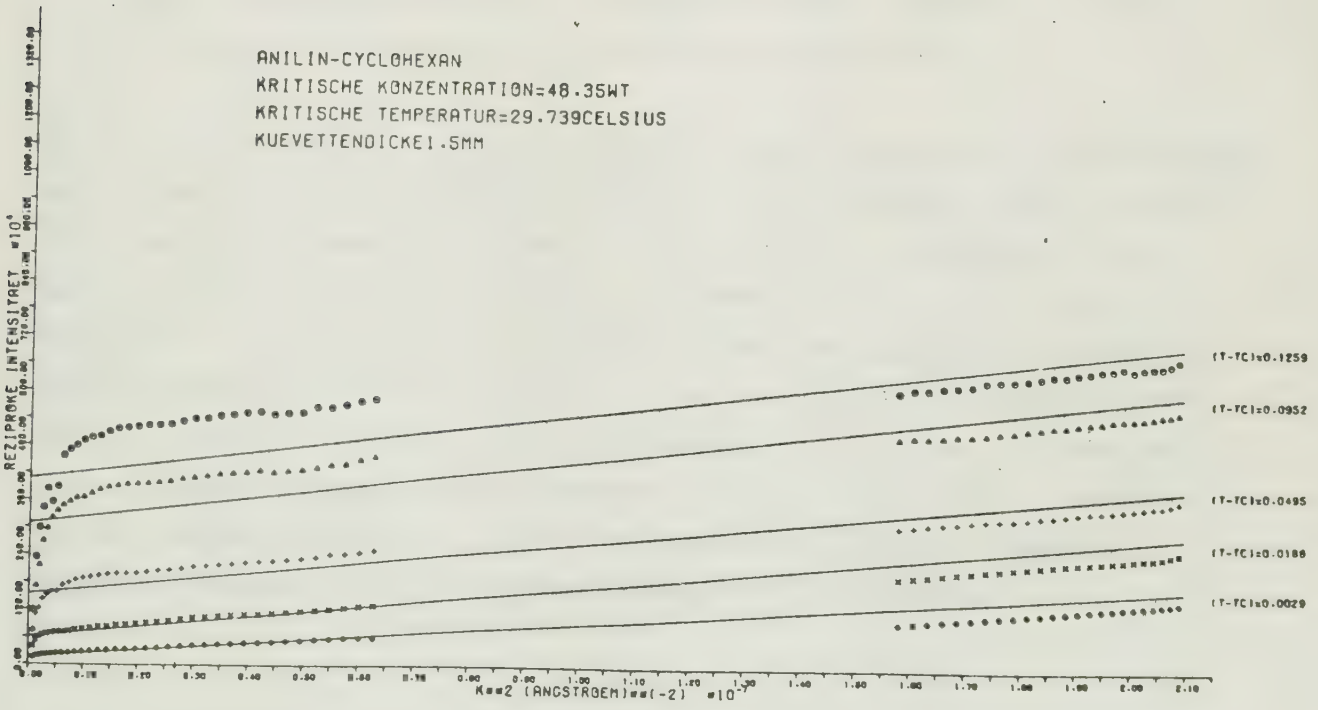

ANILIN-CYCLOHEXAN
KRITISCHE KONZENTRATION=48.35WT
KRITISCHE TEMPERATUR=29.739CELSIUS
KUEVETTENDICKE1.5MM
REZIPROKE INTENSITAET *10¹
K**2 (ANGSTROEM)**(-2) *10⁻⁷
(T-TC)=0.1259
(T-TC)=0.0952
(T-TC)=0.0495
(T-TC)=0.0188
(T-TC)=0.0029

Abb. 16

1. Bei Vielfachstreuung wächst die Intensität besonders bei kleinen Winkeln stark an. Andererseits schliesst unsere Abschätzung (Kap. 4.1.5) Vielfachstreuung aus, zumal wir bei der Abschätzung den maximal grössten Wert verwendet haben.

2. In diesem Bereich macht sich der Unterschied zwischen der O. Z. - Gleichung (2.41) und der modifizierten Gleichung (2.42) mit endlichem η bemerkbar. Andererseits ist in der Dissertation von U. Majer (19) sehr klar gezeigt, dass $\eta \approx 0{,}05$ keinen sichtbaren Unterschied in der Kurvenform zwischen Gl. (2.41) und Gl. (2.42) in den O.Z. - Plots hervorruft. Wir haben bei dem System Anilin-Cyclohexan von einer Bestimmung des Exponenten η abgesehen, da ein Fehler des Extinktionskoeffizienten μ einen falschen η - Wert vortäuschen kann.

3. Der verwendete Untergrund ist zu klein. Obwohl das von uns benutzte Verfahren zur Bestimmung des Untergrundes eher einen zu grossen als zu kleinen Betrag liefern sollte, ist diese Fehlerquelle am wahrscheinlichsten.

Es ist nicht ganz auszuschliessen, dass das starke Anwachsen der Intensität bei kleinen Winkeln eine Anomalie des Systems Anilin-Cyclohexan ist; denn Brumberger (13) berichtet von sehr sorgfältigen Messungen an diesem System, in denen McIntyre (13) et al. das gleiche Anwachsen der Intensität bei kleinen Winkeln beobachten. Da auf Grund der experimentellen Daten zwischen einer Anomalie bei diesem System und einer Fehlerquelle nicht unterschieden werden kann, werden im weiteren die Daten, die aus den Fits bis zu kleinen Winkeln gewonnen sind, ausser Betracht gelassen.

4.4 Bestimmung der kritischen Exponenten ν und γ ohne T_p - Verschiebung

Die gefitteten reziproken Intensitätswerte 1/I(0) beim Winkel 0° und die χ - Werte für die verschiedenen Temperaturdifferenzen $\Delta T = T - T_p$ werden benutzt, um die kritischen Exponenten ν und γ zu bestimmen. Hierzu wird wiederum das Minimalisierungsverfahren angewandt. Es wird das Minimum der Funktion FMIN gesucht.

$$FMIN = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{J(0)}\Big|_{T-T_p} - A_\gamma |T-T_p|^\gamma \right)^2 \qquad (4.9)$$

bzw.

$$FMIN' = \sum_{i=1}^{n} \left(\chi\Big|_{T-T_p} - A_\nu |T-T_p|^\nu \right)^2 \qquad (4.10)$$

Dabei werden γ und A_γ bzw. ν und A_ν nach einem Rasterverfahren (Kap. 4.2) ermittelt. In Tabelle 4 sind die gefitteten Werte mit den statistischen Fehlern für die verschiedenen Konzentrationen angegeben. Für die einzelnen Konzentrationen liegen die Werte der Parameter ν und γ, die mit Hilfe von 1/I(0) bzw. χ für die verschiedenen Winkelbereiche (Tabelle 4) bestimmt worden sind, innerhalb der statistischen Fehlergrenzen. Die γ - Werte bzw. ν - Werte unterscheiden sich für die verschiedenen Konzentrationen max. um 9 % bzw. 16 %.

Für die Konzentration X = 0,4475 [MOL%] ist der A_γ - Wert eindeutig kleiner als für die beiden anderen Konzentrationen. Die in der Tabelle gemessenen 1/I(0) und χ - Werte werden in einem log-log-Diagramm gegen die Temperaturdifferenz $T - T_p$ aufgetragen (Abb. 17,18). Die durchgezogene Linien sind nach den Potenzgesetzen mit den gefitteten Parametern A_γ, γ bzw. A_ν, ν berechnet worden. Aus diesen Kurven ist für alle drei Konzentrationen ersichtlich, dass in einem Temperaturabstand

TABELLE 4

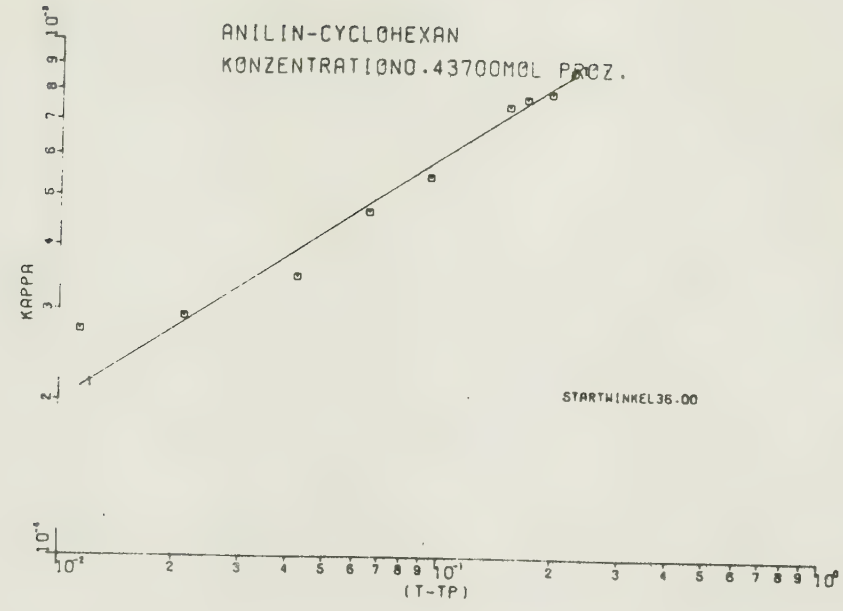
Kritische Exponenten ν und γ ohne TP-Verschiebung

Ohne Untergrundskorrektur Winkelbereich 36° - $155{,}5^{\circ}$

MOLENBRUCH	ν	A 10^{-3}	γ	A 10^{+7}
0.4370	0.503 ± 0.129	1.75 ± 0.47	1.16 ± 0.16	3.50 ± 0.10
0.4475	0.601 ± 0.046	2.19 ± 0.19	1.12 ± 0.03	2.52 ± 0.13
0.4580	0.466 ± 0.03	2.10 ± 0.15	1.01 ± 0.05	4.48 ± 0.35

Mit Untergrundskorrektur Winkelbereich 21° - $155{,}5^{\circ}$

MOLENBRUCH	ν	A	γ	A
0.4370	0.483 ± 0.034	1.83 ± 0.13	1.06 ± 0.04	3.08 ± 0.23
0.4475	0.669 ± 0.037	2.46 ± 0.16	1.16 ± 0.03	2.63 ± 0.12
0.4580	0.547 ± 0.03	2.47 ± 0.12	1.06 ± 0.02	4.54 ± 0.10


ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.43700MOL PROZ.
KAPPA
STARTWINKEL36.00
(T-TP)

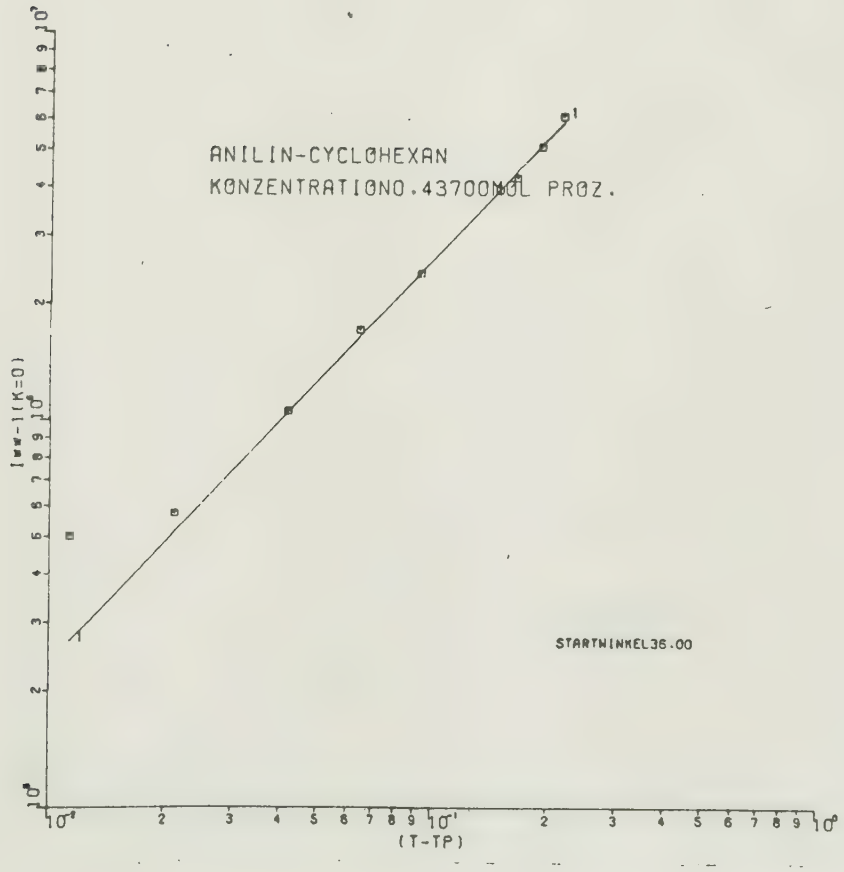
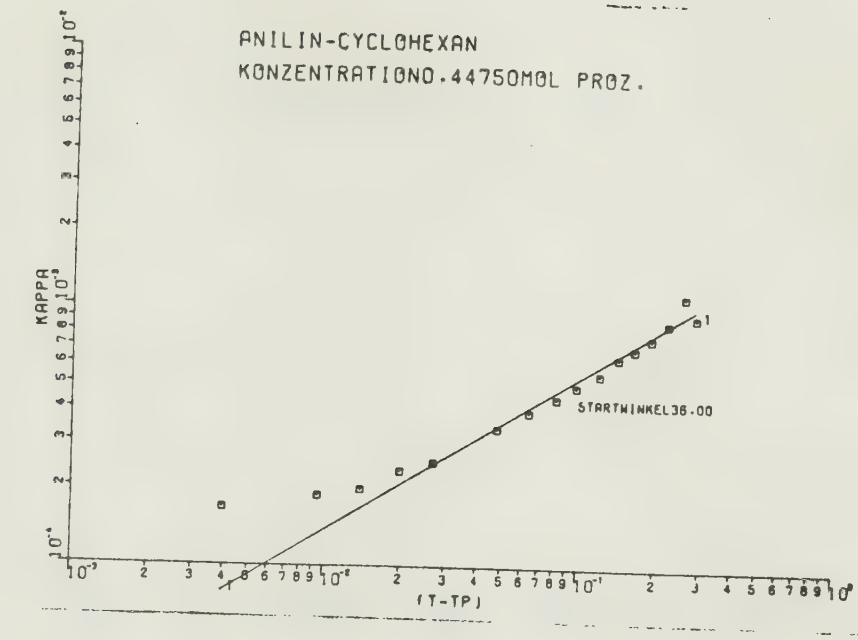

ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.43700MOL PROZ.
STARTWINKEL36.00
(T-TP)

Abb. 17


ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.44750MOL PROZ.
KAPPA
STARTWINKEL36.00
(T-TP)

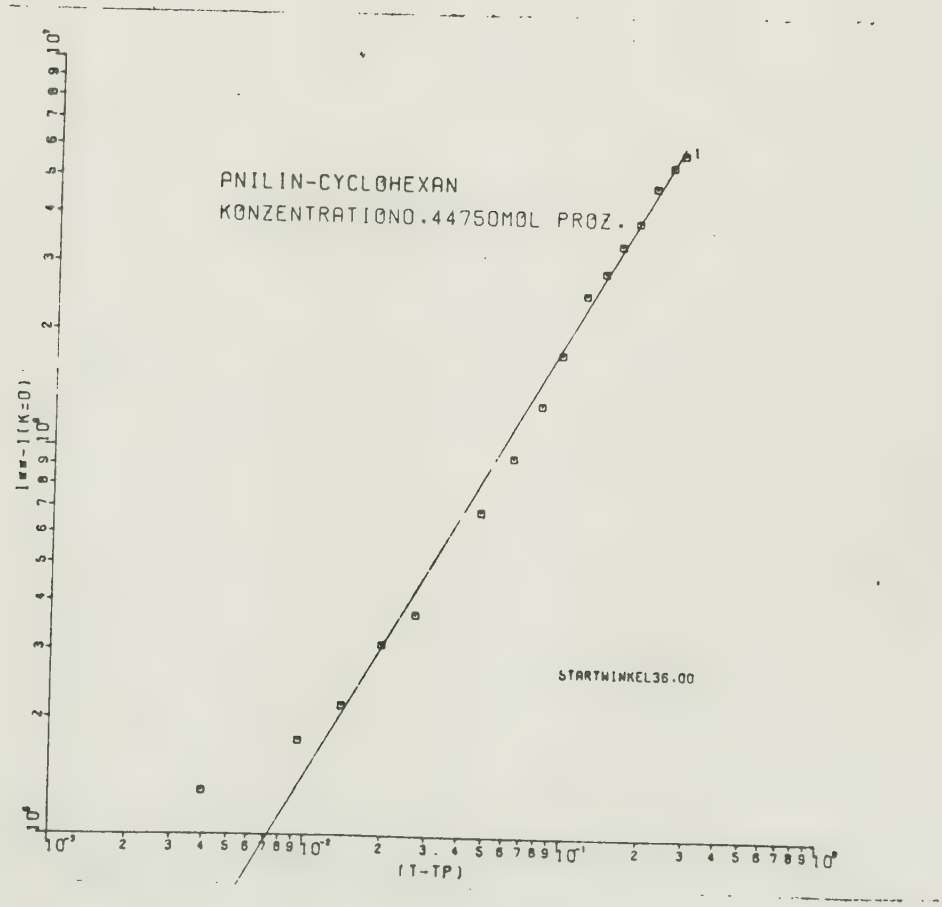
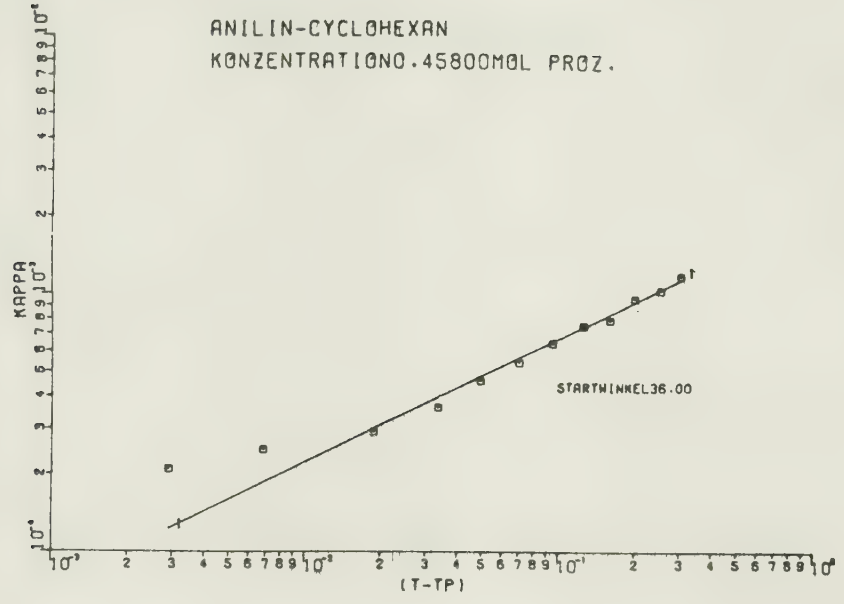

ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.44750MOL PROZ.
STARTWINKEL36.00
(T-TP)

Abb. 17


ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.45800MOL PROZ.
KAPPA
STARTWINKEL36.00
(T-TP)

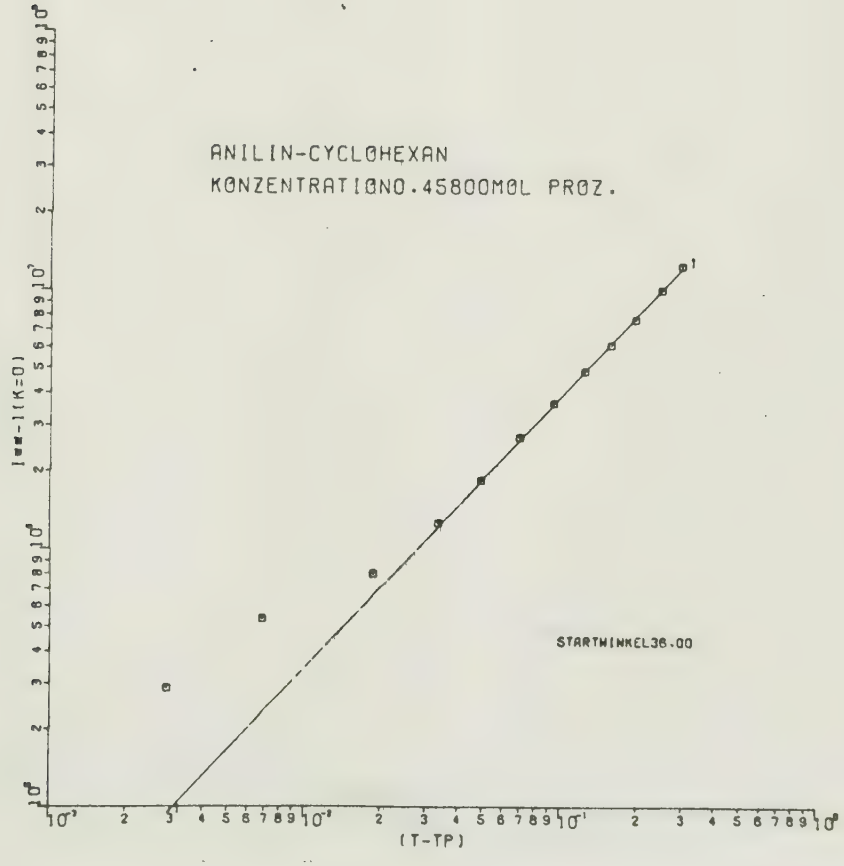
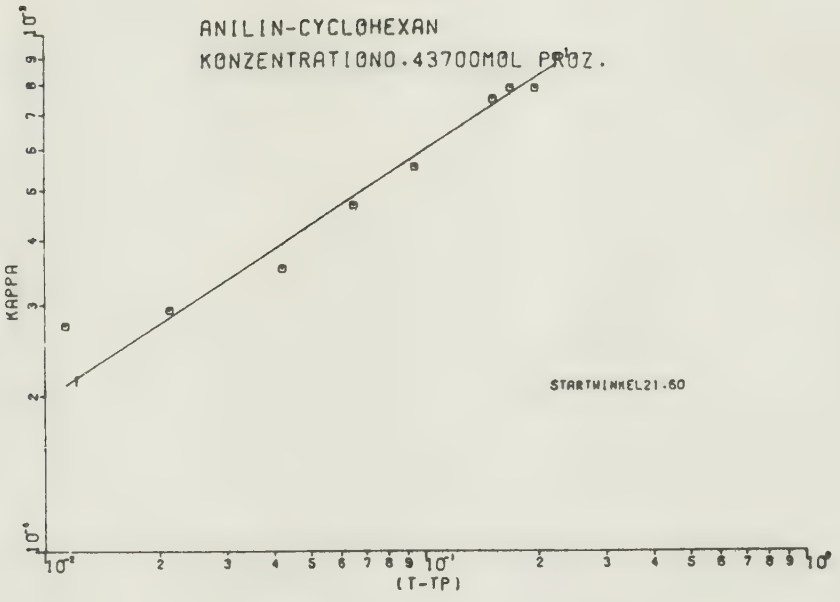

ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.45800MOL PROZ.
STARTWINKEL36.00
(T-TP)

Abb. 17


ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.43700MOL PROZ.
KAPPA
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

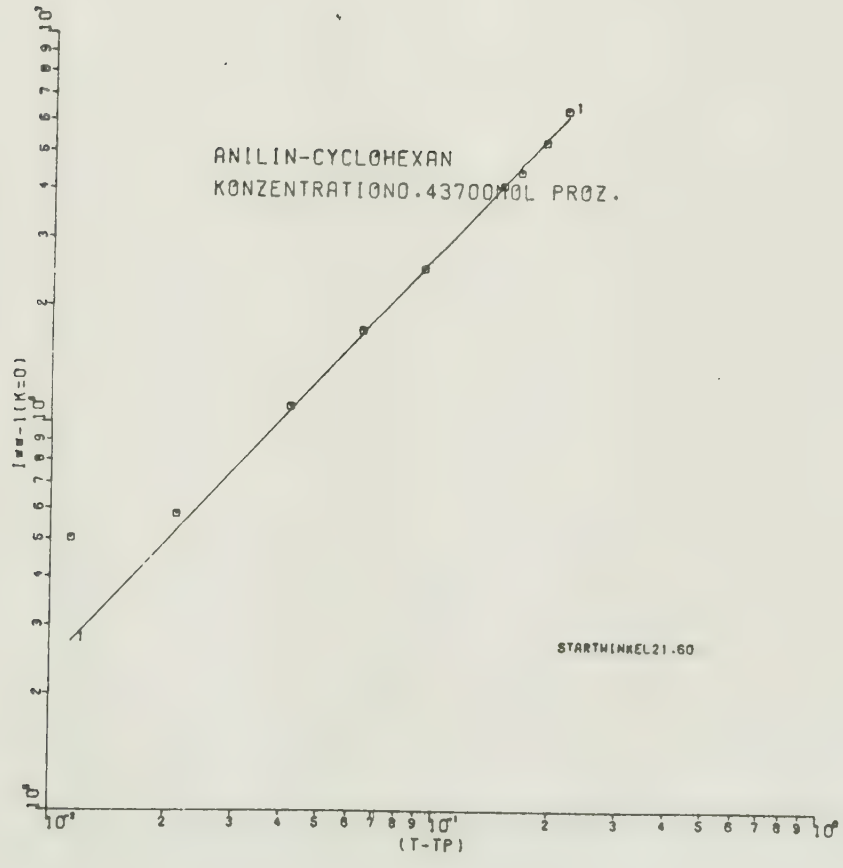
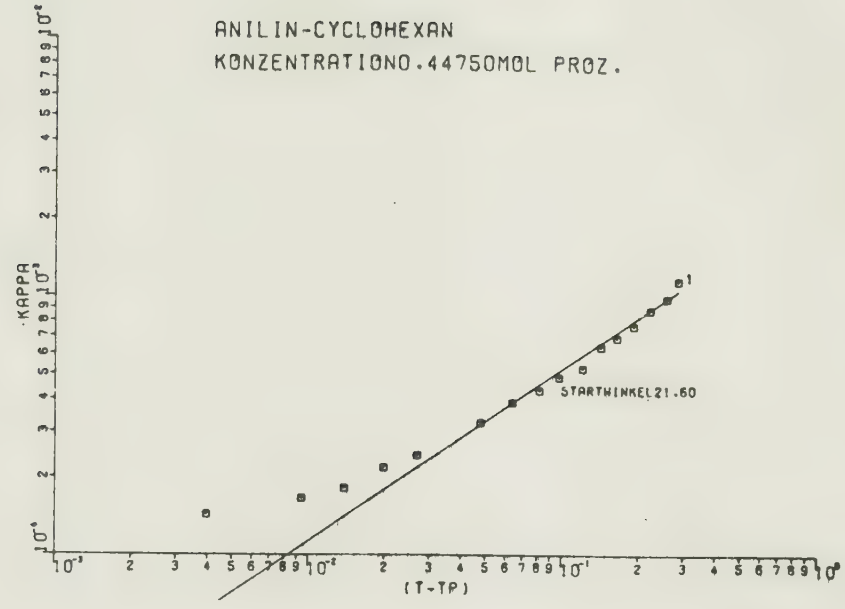

ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.43700MOL PROZ.
I=I-I(K=0)
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

Abb. 18


ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.44750MOL PROZ.
KAPPA
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

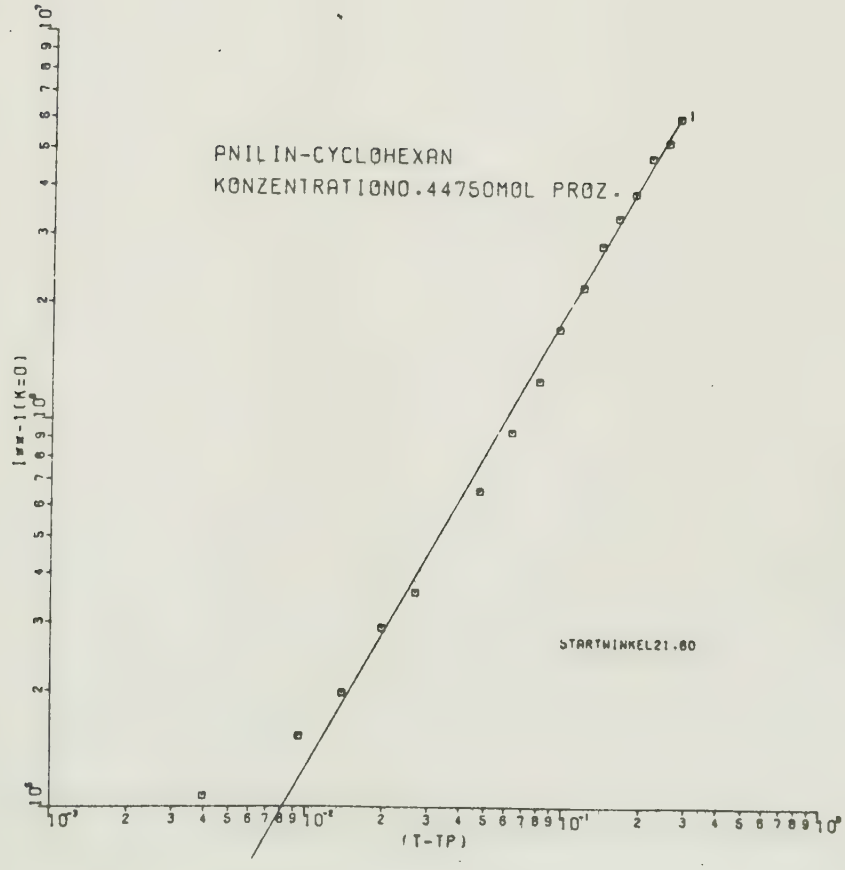
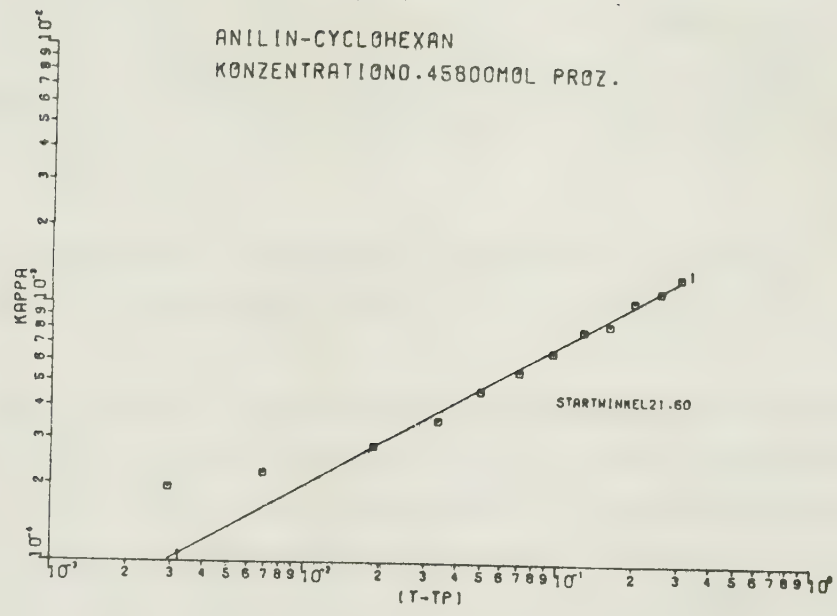

ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.44750MOL PROZ.
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

Abb. 18


ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.45800MOL PROZ.
KAPPA
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

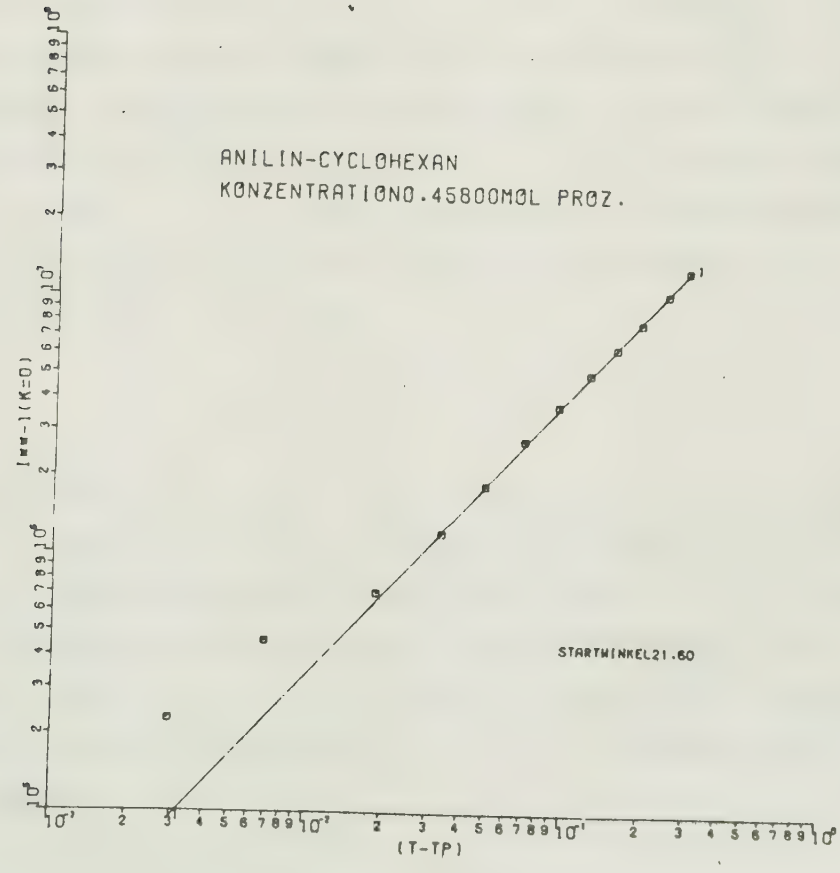

ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.45800MOL PROZ.
[nM-1](K=0)
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

Abb. 18

$\Delta T < 10^{-2}[^{o}C]$ vom kritischen Punkt die gefitteten Werte $1/I(0)$ und χ von den erwarteten Geraden deutlich abweichen. Diese konkave Krümmung der Messwerte ist nicht durch ein einfaches Potenzgesetz zu beschreiben und widerspricht anscheinend der Potenzannahme. Im nächsten Abschnitt möchte ich diese Abweichung diskutieren.

4.4.1 Bestimmung der kritischen Exponenten γ und γ mit T_p - Verschiebung und die Spinodaltheorie

Die konkave Abweichung kann folgendermassen erklärt werden: Die Temperatur T_{sp}, bei der der I (0) - Wert singulär wird, ist von der Phasentrennungstemperatur T_p verschieden. Im vorigen Abschnitt haben wir angenommen, dass $T_{sp} = T_p = T_c$ ist. Wenn die Messungen genau auf der kritischen Konzentration durchgeführt worden sind, dürfen keine Abweichungen, wie sie im letzten Kapitel beschrieben worden sind, auftreten. Am Ende dieses Abschnittes werden wir diesen Punkt noch genauer diskutieren und werden zeigen, dass die Messungen damit interpretiert werden können, dass die Konzentrationen, bei denen die Messungen vorgenommen wurden, nicht mit der kritischen Konzentration übereinstimmen. In Gl. (4.9) werden die Parameter A_γ und γ mit einem veränderten Temperaturabstand variiert. Wenn der bisherige Temperaturabstand $\Delta T = T - T_p$ beträgt, gilt jetzt für ΔT_N

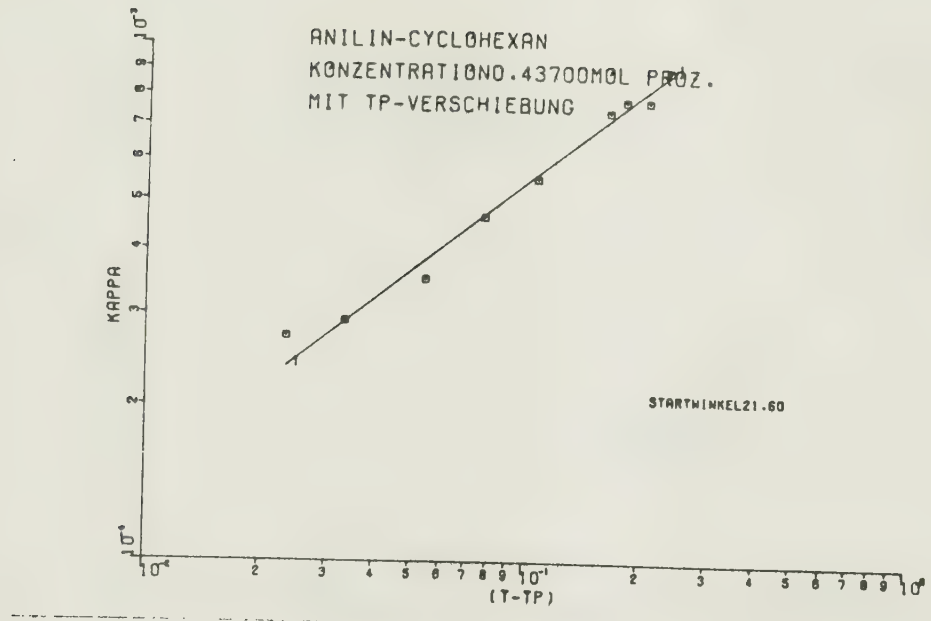
$$\Delta T_N = \Delta T + \Delta T' \qquad (4.11)$$

Für verschiedene $\Delta T' = T_p - T_{sp}$ wird ΔT_N bestimmt und die Parameter A_γ und γ mit den dazugehörigen Fehlerquadratfunktionen FMIN berechnet. Mit demjenigen $\Delta T'$, mit dem das kleinste Fehlerquadrat ermittelt wird, erhalten wir folgende neuen Werte für γ, A_γ, γ, A_γ, die in Tabelle 5 wiedergegeben werden. Die Abbildungen 19 zeigen jetzt keine Krümmung mehr.

TABELLE 5

Kritische Exponenten ν und γ mit T_p-Verschiebung
Mit Untergrundskorrektur Winkelbereich 21° - $155{,}5^\circ$

MOLENBRUCH	γ	$A_\gamma \cdot 10^{+7}$	ν	$A_\nu \cdot 10^{-3}$	$\Delta T'$
0.4370	1.18 ± 0.03	3.49 ± 0.19	0.57 ± 0.03	2.06 ± 0.11	0.012
0.4475	1.17 ± 0.03	2.66 ± 0.12	0.67 ± 0.04	2.47 ± 0.16	0.00025
0.4580	1.13 ± 0.02	4.67 ± 0.07	0.60 ± 0.02	2.63 ± 0.08	0.006


ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.43700MOL PROZ.
MIT TP-VERSCHIEBUNG
KAPPA
(T-TP)
STARTWINKEL21.60

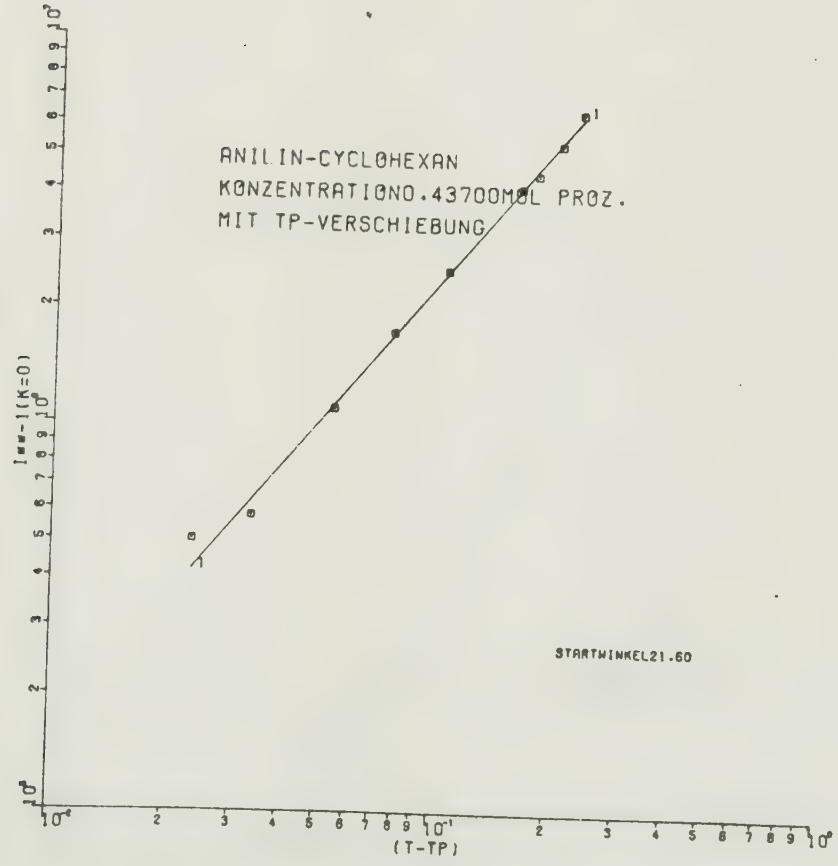
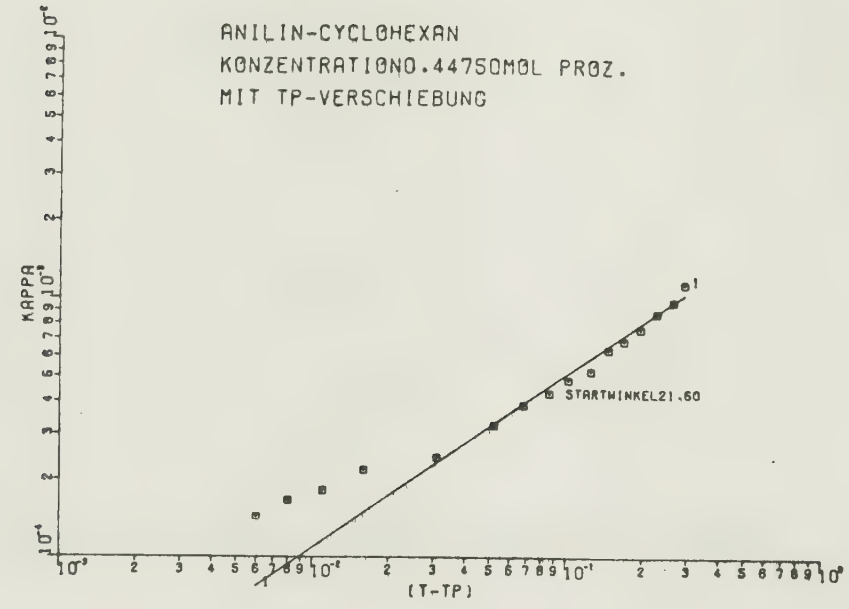

ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.43700MOL PROZ.
MIT TP-VERSCHIEBUNG
I=I-I(K=0)
(T-TP)
STARTWINKEL21.60

Abb. 19


ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.44750MOL PROZ.
MIT TP-VERSCHIEBUNG
KAPPA
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

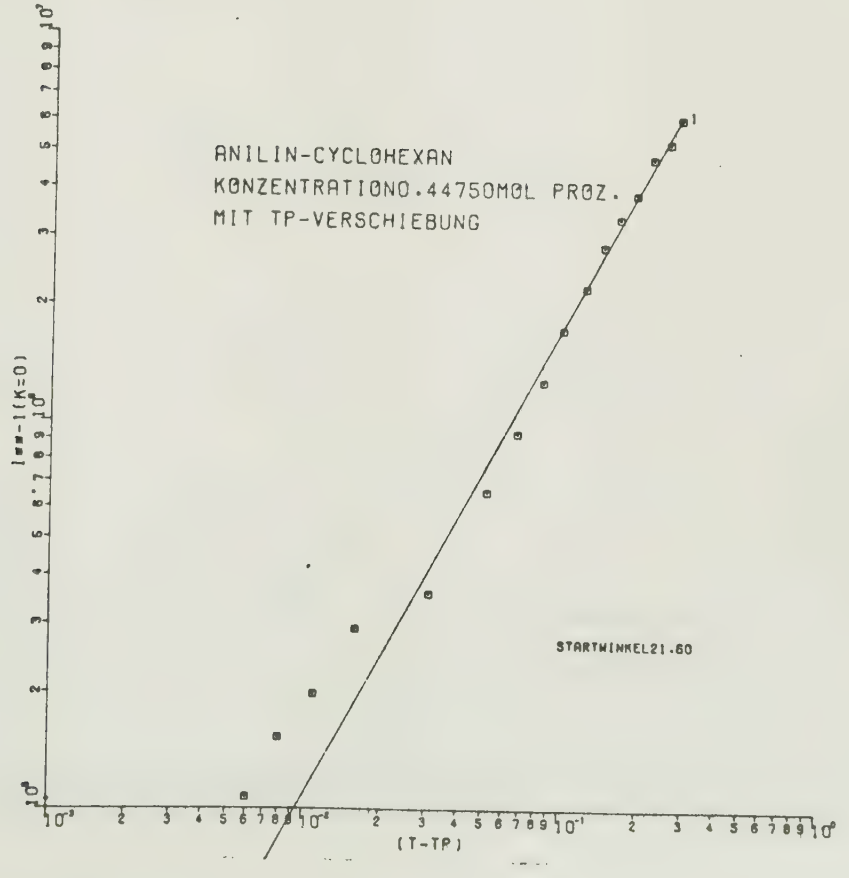
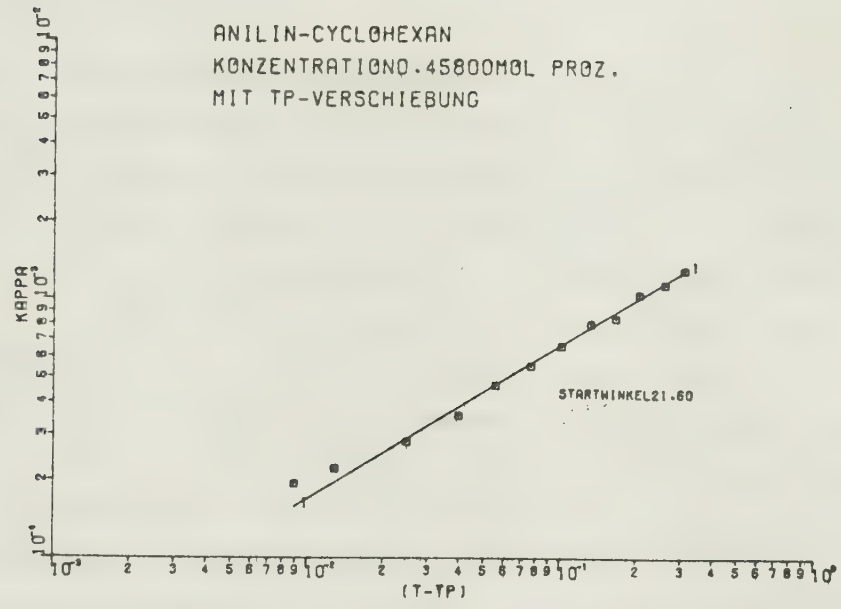

ANILIN-CYCLOHEXAN
KONZENTRATION0.44750MOL PROZ.
MIT TP-VERSCHIEBUNG
I=I(K=0)
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

Abb. 19


ANILIN-CYCLØHEXAN
KØNZENTRATIØNØ.4580ØMØL PRØZ.
MIT TP-VERSCHIEBUNG
KAPPA
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

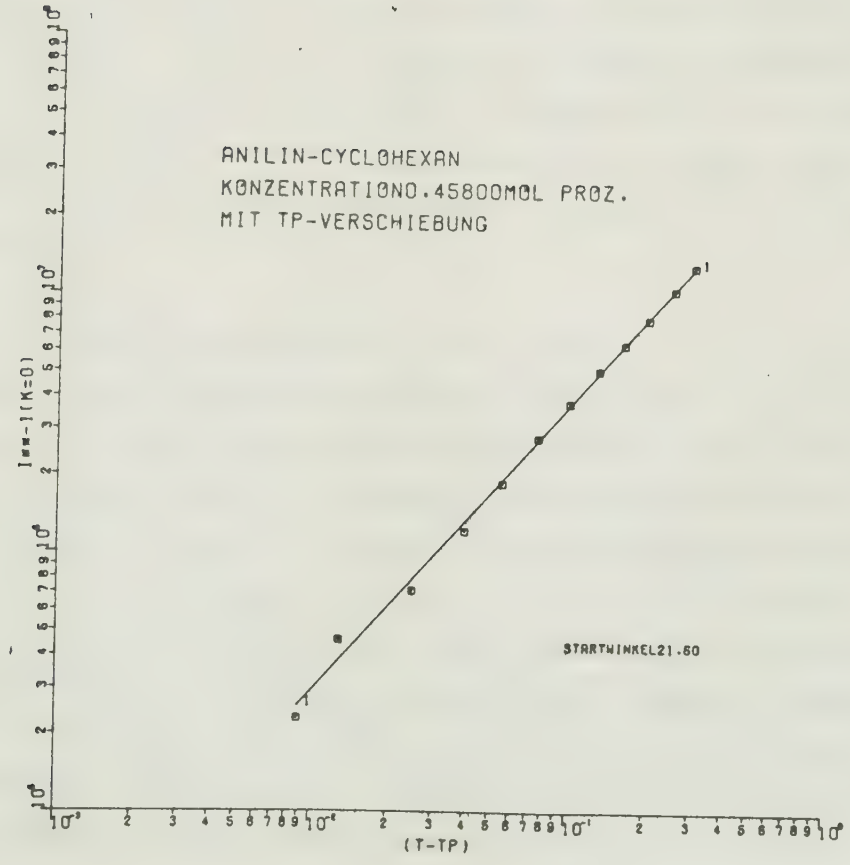

ANILIN-CYCLØHEXAN
KØNZENTRATIØNØ.4580ØMØL PRØZ.
MIT TP-VERSCHIEBUNG
I=I(K=0)
STARTWINKEL21.60
(T-TP)

Abb. 19

Im folgenden möchte ich die einzelnen experimentellen Einflüsse erst diskutieren, die eine scheinbare T_p - Verschiebung bewirken können, und ihren Betrag in unserem Experiment abschätzen.

1. Die Phasentrennungstemperatur T_p, bei der sich die beiden Komponenten entmischen, ist auf besser als $10^{-3}[^oC]$ genau bekannt und wurde folgendermassen bestimmt: Beim Abstand $\Delta T \leq 10^{-2}[^oC]$ von T_p wurde die Probe in einer Zeitspanne $\Delta s = 1[min]$ um weniger als $\Delta T = 5 \cdot 10^{-5}[^oC]$ abgekühlt. Gleichzeitig wurde die Streuintensität der Probe unter dem Winkel $\alpha = 18^o$ registriert. Wenn die vorgewählte Temperatur erreicht war, wurde vor dem Beginn jeder Messung die Intensität des Streulichtes über eine Stunde kontrolliert. Bei konstanter Temperatur blieb der Wert für die Streuintensität konstant, solange die eingestellte Temperatur oberhalb von T_p lag. Bei Überschreiten von T_p entmischte sich die Probe innerhalb von 2 Minuten, und die Streuintensität nahm in der gleichen Zeitspanne mindestens um den Faktor 2 ab. Sie erreichte keinen stabilen Wert mehr. Da die Temperatur und die Streuintensität auf einem Schreiber gleichzeitig registriert wurden, konnten wir die Phasentrennungstemperatur T_p auf 10^{-3} $[^oC]$ genau bestimmen.

2. Wie in der Dissertation von U. Majer (19) in Kap. 3.2.5 ausführlich diskutiert wird, verschiebt das Eindringen von Öl in die Streuflüssigkeit während der Messung T_p. Das Wandern des T_p - Punktes zu niedrigeren Werten während der Messung erzeugt eine Krümmung der Kurven im log-log-Diagramm (Abb. 17, 18). Allerdings haben wir bei Verunreinigungen immer nur eine Verschiebung zu höheren T_p - Werten beobachtet. Dennoch mussten wir die Dichtigkeit des Küvettenhalters sorgfältig testen, um diese Fehlerquelle eindeutig ausschliessen zu können. Ich verweise auf die Dissertation von U. Majer (19), in

der die mechanische Konstruktion des Verschlusses des Küvettenhalters detailliert beschrieben ist, und möchte hier nur folgendes Testexperiment beschreiben, das die obengenannte Fehlerquelle ausschließt. Die Probe wurde unter dem Winkel von 18° mit $\Delta v = 10^{-4}$ [°C/min] abgekühlt. Einige tausendstel Grad vor dem T_p-Punkt wurde die Temperatur konstant gehalten und nach einer Stunde die Intensität des Streulichtes gemessen. Daraufhin wurde der Temperaturabstand $\Delta T = T-T_p$ um 10^{-3} [°C] verkleinert und wiederum die Intensität gemessen. Die Temperaturdifferenz $\Delta T = 10^{-3}$ [°C] entspricht einer somit bestimmten Intensitätsdifferenz. Die Intensität des Streulichtes wurde über 8 Stunden kontrolliert. Schwankungen in der Intensität wurden durch Temperaturveränderungen erzeugt. Wir stellten fest, daß während der Testzeit keine meßbaren Intensitätsveränderungen auftraten. Die Schwankung der Intensität war viel kleiner als die Intensitätsdifferenz, die einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 10^{-3}$ [°C] entspricht. Durch diesen Testversuch ist die Dichtigkeit des Küvettenhalters über die Meßperiode von 2 Tagen sichergestellt.

In diesem Abschnitt habe ich erklärt, daß Unterkühlungseffekte durch zu schnelles Abkühlen der Probe, ungenaue Bestimmung des T_p-Punktes und Undichtigkeit des Küvettenhalters für die Temperaturverschiebung nicht in Frage kommen.

Die hergeleiteten Potenzgesetze für $1/I(0)$ und χ (Gl.1.3a,2.22) gelten streng nur für die kritische Konzentration. Benedek (47) und CHu, Schoenes und Fisher (48) benutzen zur Interpretation von Messungen in der Nähe der kritischen Konzentration das Modell der spinodalen Kurve. Mit diesem Modell können wir die Abweichungen in den Diagrammen 16,17 und Tabellen 4 erklären und die formale T_p-Verschiebung begründen. Die Definition der spinodalen Kurve für ein binäres System ist gegeben durch die Grenze des metastabilen Gebietes, auf der $\frac{\partial \mu}{\partial X} = 0$ ist.

μ chemisches Potential, X Konzentration. Die Lage der Spinodalen ist in Abb. 1 für das van der Waal'sche Modell gezeigt.

Unter der Annahme der realen Existenz dieser Kurve nehmen CHu et al. folgendes Potenzgesetz an:

$$T_c - T_{sp} = A_{\beta*} | X - X_c |^{\frac{1}{\beta^*}} \qquad 4.12$$

T_{sp} spinodale Temperatur, β^* Exponent

Die Kompressibilität wird an der spinodalen Kurve unendlich groß und es zerfällt das binäre System in zwei Phasen. Am kritischen Punkt fällt die spinodale Kurve und die Koexistenzkurve zusammen. Da an der spinodalen Kurve auch für Konzentration $X \neq X_c$ $\frac{\partial \mu}{\partial X} = 0$ wird, verallgemeinern CHu et al. das Potenzgesetz (Gl. 1.3a) für alle Konzentrationen in der Nähe von X_c

$$\frac{1}{J(0)} = A^*_\gamma | T - T_{sp} |^\gamma \qquad 4.13$$

wobei T_{sp} durch das Potenzgesetz 4.11 gegeben ist. Aus der klassischen Theorie berechnet sich β^* zu $\beta^* = \frac{1}{2}$, aus der Scaling-Law Hypothese folgt $\beta = \beta^*$. Mit $\beta = \frac{1}{3}$ gilt also $\beta^* = \frac{1}{3}$.

Ich möchte hier nochmals betonen, daß es sich bei der Annahme der spinodalen Kurve um eine Hypothese handelt. Die bisherigen Messungen sind alle bei Temperaturen oberhalb der Phasentrennungstemperatur vorgenommen worden. Experimente, die die reale Existenz der spinodalen Kurve für binäre Flüssigkeiten verifizieren, sind noch nicht durchgeführt worden. Deshalb benutzen CHu et al. nicht den Begriff spinodale, sondern pseudospinodale Kurve.

Allerdings lassen sich die Messungen an dem System Anilin-Cyclohexan sehr gut mit dem Modell der pseudospinodalen Kurve interpretieren. Die $\Delta T'$-Werte in Tabelle 5 stimmen mit den Vorhersagen des Modelles überein; denn für die Konzentration $X = 0.4475$ [MOL %], deren Differenz mit der kritischen Konzentration $X_c = 0.4499$ [MOL %] am kleinsten ist, beträgt die $\Delta T'$-Korrektur nur $0.25 \cdot 10^{-3}$ [°C], während für die anderen Konzentrationen die $\Delta T'$-Korrektur mindestens um einen Faktor 6 größer ist. Die kritische Konzentration X_c ist mit Hilfe der Daten von Rice (10) durch ein Minimalisierungsverfahren nach dem kleinsten Fehlerquadrat bestimmt worden. Dabei sind die Punkte auf dem flat top (Abb. 2) nicht benutzt worden.

Mit den $\Delta T'$-Werten können wir im allgemeinen den kritischen Exponent $\frac{1}{\beta^*}$ und A_{β^*} aus Gl. 4.11 folgendermaßen berechnen: Um die Berechnung vornehmen zu können, müssen wir zuerst die Temperaturdifferenz $\Delta T_{c,sp}$ zwischen der kritischen Temperatur T_c und der spinodalen Temperatur T_{sp} kennen. Die in Tabelle 5 angegebenen $\Delta T'$-Werte geben die Temperaturdifferenz zwischen der Phasentrennungstemperatur T_p und T_{sp} bei der jeweiligen Konzentration an. Da wir die kritische Konzentration X_c für Anilin-Cyclohexan aus den Rice-Daten kennen, können wir mit Hilfe der Koexistenzkurve die Temperaturdifferenz $\Delta T_{c,p}$ ermitteln.

$$\Delta T_{c,p} = T_c - T_p = A_\beta \cdot |X - X_c|^{\frac{1}{\beta}}$$

$$\frac{1}{\beta} = 3 \qquad A_\beta = 0.188 \cdot 10^3.$$

Dann kennen wir auch die Temperaturdifferenz $\Delta T_{c,sp}$ für die drei Konzentrationen, bei denen wir $\Delta T'$ bestimmt haben. Mit unseren Daten berechnen wir die Parameter der Gleichung 4.11

$$\frac{1}{\beta} = 2.2 \qquad A_\beta = 0.71 \cdot 10^3.$$

Diese Werte können allenfalls als Schätzwerte aufgefaßt werden, da die Berechnung sehr empfindlich von dem Temperaturwert $\Delta T'$ der Konzentration $X = 0.4475$ [MOL %] abhängt. Für $\Delta T'$-Werte zwischen $0.0 - 0.001$ [°C] schwankt der berechnete $\frac{1}{\beta^*}$-Wert zwischen 4.5 - 1.5. Obwohl $\Delta T' \doteq 0.00025$ [°C] das kleinste Fehlerquadrat bei der Minimalisierung der Gl. 4.9 nach dem Prinzip des kleinsten Fehlerquadrats in diesem Temperaturintervall liefert, ist eine wirkliche Bestimmung von $\frac{1}{\beta^*}$ erst möglich, wenn wir bei einer größeren Anzahl von Konzentrationen $\Delta T'$ ermitteln können.

4.4.2 Abschätzung des kritischen Exponenten δ

Die Bestimmung des kritischen Exponenten δ ist sehr schwierig. Neben dem kritischen Exponent α ist δ noch am ungenauesten gemessen. Zur Bestätigung der Scaling-Law Hypothese sind genauere Messungen von δ notwendig. Im folgenden wird eine Methode zur Abschätzung von δ mit Hilfe unserer Lichtstreumessungen vorgeführt. Bekannt sind für die drei Konzentrationen die Parameter A_γ und γ des Potenzgesetzes

$$\frac{1}{J(0)} = A_\gamma \, |T - T_c|^{\gamma} \qquad 4.14$$

und außerdem die Parameter A_β und β des Potenzgesetzes

$$T_p - T_c = A_\beta \, |X - X_c|^{\frac{1}{\beta}} \qquad 4.15$$

Die Differenz von $\Delta T_a = T_p - T_c$ wird für die drei Konzentrationen mit Hilfe von Gl. 4.15 berechnet. Für die berechnete Temperaturdifferenz wird mit Hilfe von Gl. 4.14 die zugehörige Streuintensität beim Winkel 0° bestimmt.

Der kritische Exponent δ ist für ein binäres System durch folgendes Potenzgesetz definiert

$$\mu - \mu_c = A_\mu \, |X - X_c|^{\delta} \quad \text{bei } T = T_c \qquad 4.16$$

μ_c chemisches Potenial bei der Konzentration X_c

Für ein binäres System ist die Streuintensität J(0) umgekehrt proportional der ersten Ableitung des chemischen Potentials

$$\frac{1}{J(0)} = \frac{A_3}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial X}\right)_c} \qquad 4.17$$

Mit Gl. 4.14 und 4.16 gilt

$$J(0) = A_\varepsilon \, |X - X_c|^{-(\delta - 1)} \qquad 4.18$$

Da für die drei Konzentrationen J(0) aus Gl. 4.14 und 4.15 berechnet wird, können die Parameter A_ε und δ aus diesen Werten ermittelt werden. Wir erhalten für die Messungen mit Untergrundsabzug und dem Startwinkel 21.00°

$$\delta = 4.7 \begin{matrix} + 1.0 \\ - 1.2 \end{matrix}$$

Da bei der Berechnung nur drei Konzentrationen zur Verfügung standen, ist die Angabe für δ sehr ungenau. Andererseits sind die experimentellen Messungen von δ für binäre Systeme von anderen Autoren bisher ebenfalls sehr ungenau bekannt (siehe Tabelle III, S. 21 (49)).

Die Abschätzung von δ wird unter anderem hier dargelegt, weil bei genauer Vermessung der Koexistenzkurve Messungen mit der von uns erstellten Lichtstreuapparatur bei verschiedenen Konzentrationen eine Methode bietet, den kritischen Exponenten δ genau zu bestimmen.

4.4.3 "Flat-Top"

Alle für diese Experimente möglichen kritischen Exponenten sind aus den Lichtstreumessungen und aus den Daten der Koexistenzkurve von Rice (10) ermittelt worden. Im folgenden möchte ich nun zeigen, daß die erhaltenen Ergebnisse nicht mit der Annahme eines "flat-top" in der Koexistenzkurve übereinstimmen.

1. Der A_γ-Parameter des Potenzgesetzes 4.14 ist für die Konzentration $X = 0.4475$ [Mol %] kleiner als für die beiden anderen Konzentrationen. Deshalb ist die reziproke Streuintensität bei gleichem Temperaturabstand $\Delta T = T - T_p$ kleiner für $X = 0.4475$ [Mol %] als für die anderen X-Werte. Dieser experimentelle Befund widerspricht nur dann nicht der "flat-top" Hypothese, wenn zusätzlich zu dieser Hypothese angenommen wird, daß für die verschiedenen Konzentrationen des "flat-top" $(J(0))^{-1}$ mit ΔT^γ divergiert, daß aber die Proportionalitätskonstante A_γ für die einzelnen Konzentrationen verschieden ist.
2. Die Annahme des "flat-top" hat zur Konsequenz, daß in dem horizontalen Teil der Koexistenzkurve (Abb. 2) die Koexistenzkurve mit der spinodalen

Kurve zusammenfällt, weil $\frac{\partial \mu}{\partial x} \approx \frac{1}{J(0)} = 0$ ist, und daß außerdem die kritische Isotherme (Abb. 1) ebenfalls ein horizontales Gebiet um die kritische Konzentration besitzt. Der Verlauf der kritischen Isotherme kann unter dieser Voraussetzung nicht mehr durch ein einfaches Potenzgesetz beschrieben werden. Um die kritische Konzentration müßte μ = const. sein, damit $\frac{\partial(\mu - \mu_c)}{\partial x} \approx |x - x_c|^{\delta - 1}$ in diesem Gebiet immer null ergibt. Dieses widerspricht der Abschätzung von $\delta = 4.7 \begin{matrix} + 1.0 \\ - 1.2 \end{matrix}$.

3. Bei der Existenz eines flat-top ist das Abknicken der χ und 1/J(0)-Werte in den Diagrammen 17,18 von der Gerade besonders für die Messung X = 0.4475 [MOL %] nicht erklärbar. Denn für das Gebiet der Konzentration des flat-top muß die Streuintensität J(0) eine Singularität für $T = T_{es}$ haben [T_{es} Temperatur des flat-top]. In Kapitel 4.4.1 haben wir eindeutig gezeigt, daß die J(0)-Intensität nicht bei T_p singulär wird, sondern bei der pseudospinodalen Temperatur $T_{sp} < T_p$. Experimentell kann man prinzipiell auf Grund der Meßungenauigkeit in der Konzentration einen flat-top in einem sehr kleinen Konzentrationsgebiet nicht ausschließen. Da wir für alle drei Konzentrationen eine deutlich nachweisbare Differenz $T_p - T_{sp}$ gefunden haben, muß sich der eventuelle flat-top über ein sehr viel kleineres Konzentrationsgebiet erstrecken, als es von Rice angegeben wurde. Auf Grund unserer Experimente ist die Hypothese des flat top sehr unwahrscheinlich.

4.5 Zusammenfassung

Bevor ich die Ergebnisse dieser Arbeit nochmals zusammenfasse, möchte ich auf frühere Lichtstreuexperimente verweisen, die an dem System Anilin-Cyclohexon ausgeführt sind.

CHow (11) hat Anomalien an diesem System 1954 gemessen. Er fand für dieses System im O.Z. Diagramm ein Maximum für die 1/J-Werte um 90°. Debeye, Kaufmann und CHu (12) haben Messungen an diesem System 1962 wiederholt. Sie wollten testen, ob sie die Ergebnisse von CHow (11) reproduzierbar wieder experimentell finden oder ob es sich bei den Anomalien um apparative Effekte handelt. Ihre Meßergebnisse zeigten auch Abweichungen von der erwarteten O.Z. Geraden. Bei größeren Winkeln hatten die 1/J-Werte höhere Werte als nach der O.Z. Gleichung erwartet wird.

Außerdem verweist Brumberger (13) in seinem zusammenfassenden Vortrag auf Messungen von McIntyre et al. (13) an diesem System. Diese Gruppe fand bei kleinen Winkeln und in einem Temperaturabstand $\Delta T < 0.01 \left[^{\circ}C\right]$ eindeutige Krümmungen der O.Z. Plots zu niedrigeren Werten hin.

CHu et al. (14) haben die Messungen am System Anilin-Cyclohexan nochmals mit einer verbesserten Apparatur wiederholt. Sie führten diese Messungen nur bis zu einer kleinsten Temperaturdifferenz $\Delta T \geqslant 0.24 \left[^{\circ}C\right]$ aus und fanden in diesem Gebiet die erwarteten O.Z. Geraden. Die früheren Anomalien am System Anilin-Cyclohexan führt CHu auf Einflüsse der Vielfachstreuung und falsche Untergrundskorrektur zurück. Andererseits hat CHu dieses experimentell nur in einem sehr großen Temperaturabstand von T_p verifiziert.

Unsere Messungen zeigen auch bei einem Temperaturabstand ΔT bis zu $\Delta T = 0.003 \left[^{\circ}C\right]$ keine Abweichungen von den O.Z. Geraden. In unseren Messungen sind die systematischen Fehler viel geringer als in den früheren Experimenten außer den eben genannten von CHu. Wir haben diese systematischen Abweichungen durch eine nicht ganz richtige Volumenkorrektur und die Abweichungen bei kleinen Winkeln durch eine nicht ganz richtige Untergrundskorrektur erklärt. Dennoch konnte die Größenordnung dieser Korrekturen in unseren Experimenten richtig abgeschätzt werden.

Die von uns ermittelten γ-Werte sind ein wenig niedriger als die meisten bisher gefundenen Werte für andere binäre Systeme, die wir einer Tabelle von Scott (49) entnehmen. Andererseits stimmen die γ-Werte am System Anilin-Cyclohexan mit den Werten an den Systemen Decan-Chlorex und Dodecan-Chlorex sehr gut überein, die von CHu und uns sehr sorgfältig vermessen worden sind (32, 19),

Neueste Messungen am System Anilin-Cyclohexan von P. Calmettes et al. (50) ergeben in einem Temperaturintervall ΔT von $0{,}2 \leq \Delta T \leq 2$ [°C] folgende Werte für die kritischen Exponenten γ und ν $\quad \gamma = 1.22 \pm 0.01$

$\nu = 0.63 \pm 0.1.$

Obwohl unsere Messungen in einem viel kleineren Temperaturintervall bei $Tc - 0.004 \leq \Delta T \leq 0.28$ [°C]- durchgeführt wurden, stimmen die Exponenten γ und ν - Tabelle 5 - innerhalb der statistischen Fehlergrenzen bei der Konzentration X = 0.4475 [MOL %] sehr gut überein, zumal wenn wir berücksichtigen, daß die Fehlerangaben sich sowohl bei unserer wie bei den Messungen von C. Calmettes auf die statistischen Fehler beziehen und etwaige systematische Fehler außer Acht lassen. Wenn bei der Variation der kritischen Parameter die Berechnung ohne Beschränkung durchgeführt wird, erhält Calmettes für den kritischen Parameter η den Wert

$$\eta = 0.08 \pm 0.5$$

Unter der Voraussetzung, daß es sich bei der Fehlerangabe um keinen Druckfehler handelt, zeigt dieses Ergebnis die Berechtigung unserer Begründung in Kap. 4.3, daß wir keine Bestimmung des Exponenten η durch das Minimalisierungsverfahren aus den Intensitätsmessungen vorgenommen haben. Unter Verwendung der Scaling-Law Relation $\gamma = (2 - \eta)\nu$ berechnen wir für den Mittelwert aus den vier Wetepaaren γ und ν bei X = 0.4475 [MOL %] mit und ohne T_p-Verschiebung und in den beiden Winkelbereichen [Tabelle 4 und Tabelle 5] für den Exponenten

$$\eta = 0.17 \pm 0.14$$

Die Abschätzung des kritischen Exponenten δ ist innerhalb der Fehlergrenzen mit den bisherigen Bestimmungen dieses Exponenten an anderen binären Systemen in Übereinstimmung. Durch Messungen bei einer größeren Anzahl von Konzentrationen in der Nähe der kritischen Konzentration können wir erwarten, daß wir mit der von uns aufgebauten Apparatur den kritischen Exponenten δ mit einer Genauigkeit besser als von 10 % bestimmen können.

Literaturverzeichnis

(1) S. Toulmin, J. Goldfield; Materie und Leben, Wilhelm Goldmann-Verlag München 1970

(2) I.D. van der Waals; Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Promotionsarbeit Leipzig 1873

(3) Avenarius; Ann. Physik 151, 303 (1874)

(4) A. Einstein; Ann. Physik 33, 1275 (1910)

(5) Smoluchowski, Ann. Physik 25, 205 (1907)

(6) Ornstein und Zernike, Proc. Acad. Sci, Amsterdam 17, 793 (1914)

(7) M.E. Fisher; the theory of equilibrium critical phenomena, Reports on Progress in Physics, Vol. XXX, Part. II (1967)

(8) z.B. K. Huang, Statistische Mechanik I, Hochschultaschenbücher

(8a) K. Huang, Statistische Mechanik III, Hochschultaschenbücher

(9) L.P. Kadonoff et al.; Rev. of Mod. Phys. 39, 395 (1967)

(10) D. Atack and O.K. Rice; Disuss. Faraday Soc. 15, 210 (1953)
O.K. Rice; J. of Chem. Phys. 23, 164 (1955)

(11) Q. Chow; Proc. Roy. Soc. (London) A224, 90 (1954)

(12) Debeye, Kaufmann und Chu; J. of Chem. Phys. 36, 3378 (1962)

(13) Mc Intyre; private Mitteilungen an H. Brunnberger, Conf. on Phenomena in the Neighborhood of Critical Points, National Bureau of Standards, Washinghton 1965

(14) Chu; Conf. on Phenomena in the Neighborhood of Critical Points, National Bureau of Standards, Washinghton 1965

(15) R. Becker; Theorie der Wärme, Springer Verlag 1955

(16) Brout; Phase Transitions, W.A. Benjamin, I.N.C., New York, Amsterdam 1965

(17) M.S. Green; J. of Chem. Phys. 33, 1403 (1960)

(18) M.E. Fisher and R.J. Burford; Phys. Rev. 156, 583 (1967)

(19) U. Majer; Dissertation 1972, Frankfurt

(20) L. Onsajer; Phys. Rev. 65, 117 (1944); B. Kaufmann; Phys. Rev. 76, 1232 (1969)

(21) C. Domb; Proc. Roy. Soc. A, 199, 199 (1949) und C. Domb, Sykes, M.E. Fisher; Phil. Mag. 2, 733 (1957)

(22) G.A. Baker, G.S. Rushbrooke; Phys. Rev. 135, A1272 (1964)

(23) L. Sengers; Tagung "kritische Erscheinung der Bunsengesellschaft" Lindau 1971

(24) P. Widom; J. of Chem. Phys. 43, 3892 (1965) und J. of Chem. Phys. 43, 3898 (1965)

(25) R.B. Griffiths; Phys. Rev. 158, 176 (1967)

(26) H.E. Stanley; Phase Transitions and Critical Phenomena, eds. Marshall Wilkinson Clorendon Press 1971

(27) I.L. Fabelinskii; Molecular Scattering of Light, Plenum Press, New York (1968)

(28) A. Münster; private Mitteilungen

(29) Scott; The Thermodynamics of the Critical Phenomena in Fluid Mixtures, Berichte der Bunsengesellschaft "kritische Erscheinungen" (1971)

(30) J.H. Hildebrand et al.; J. of Phys. Chem. 58, 577 (1954)

(31) G. Schneider; Berichte der Bunsengesellschaft, Phys. Chem. 70, 497 (1966)

(32) W.P. Kao and Chu; J. of Chem. Phys. 50, 3986 (1969)

(33) P. Heller; Experimental investigations of critical phenomena Reports on Progress in Physics XXX (1967)

(34) CHu; Rev. Sci, Instr. 35, 1201 (1964)

(35) Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. I - III, Reinhold Publishing Corp. New York, 1941

(36) Temperaturabhängige Widerstände (NTC, PTC) Datenblätter aus dem Valvo-Handbuch 1969, Kondensatoren, Widerstände (1969)

(37) Valvo Katalog, Schrittschaltmotoren

(38) Wagner-Digital, Prospekt 1968

(39) K. Sagel, Tabellen zur Röntgenanalyse, Springer Verlag 1958

(40) R. Hosemann und S.N. Bagchi; Direct Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam (1962)

(41) O.K. Rice; J. of Am. Chem. Soc. 86, 3547 (1964)

(42) A.V. Voronell and Gettermann; Sov. Phys. Jets 21, 958 (1965)

(43) I.R. Krichevskii and N.E. Khazanova, ZhFkh 29, 1087 (1955)
E.V. Matizen, Dissertation, Institute for Physics Problems, Academy of Sciences, UdSSR 1957

(44) H.L. Lorenzen and B. Hansen; Conf. on Phenomena in the Neighborhood of Critical Points, National Bureau of Standards, Washinghton 1965, S. 213

(45) Y.B. Blagoi, V.I. Sokhan and L.A. Panlichenko; Sov. Phys. Jetp. 33, 1183 (1971)

(46) R. Zurmühl; Praktische Mathematik für Ing. und Phys., Springer (1961)

(47) Benedek; Polarisation Matie et Rayonnement, Livre de Jubilé en l'honeur du Professeur
A. Kastler (Presses Universitaires de Paris, Fance (1968))

(48) B. CHu; Schoenes and M. Fisher; Phys. Rev. 185, 213 (1969)

(49) R. Scott; The Thermodynamics of Critical Phenomena in Fluid Mixtures, Berichte der Deutschen Bunsengesellschaft 1972

(50) P. Calmettes, I. Lagues and C. Lay; Phys. Rev. Let. 28, 478 (1972)

Für die Unterstützung dieses Forschungsprojektes möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Staude und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken.

Bei Herrn Dr. Steiger möchte ich mich für die Anregungen und Anleitungen zum Bau des Temperaturregelgerätes und Temperaturmeßgerätes bedanken.

Herr Prof. A. Münster hat mir freundlicherweise für diese Arbeit die Forschungsmittel zur Verfügung gestellt. Mein Dank gilt Herrn Prof. A. Münster, da er mich auf den wissenschaftlichen Erkenntniswert aufmerksam gemacht hat, den erneute Messungen an dem System Anilin-Cyclohexan bei verschiedenen Konzentrationen in der Nähe von der kritischen Konzentration haben.

Den Mitgliedern des ehemaligen Institutes für theoretische physikalische Chemie und Herrn Prof. Dr. M. Wertheim möchte ich für die wissenschaftlich sehr anregenden Diskussionen danken.

Herr Dr. D. Bédeaux gilt ganz besonders mein Dank für die zahlreichen Diskussionen, die mir wichtige Hinweise zur Interpretation der Ergebnisse lieferten.

L E B E N S L A U F

Am 23.11.1942 wurde ich als Sohn des verstorbenen Professors Dr. Rudolf Jaeckel und seiner Frau Dr. Barbara Jaeckel, geb. Fuchs, in Köln geboren.

Im Herbst 1949 begann meine Schulzeit in Köln. Am 12.2.1962 bestand ich mein Abitur an dem Naturwissenschaftlichen Ernst-Moritz Arndt-Gymnasium in Bonn.

Ich begann im Sommersemester 1962 das Studium der Physik. Bis zu meinem Diplom studierte ich an den Universitäten Freiburg und Bonn und an der technischen Hochschule München. Mein Diplom bestand ich am 12.2.1968 in Bonn, wo ich am Physikalischen Institut meine Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. K.H. Althoff über das Thema: "Ein Experiment zur Messung des differentiellen Wirkungsquerschnittes der Reaktion $\gamma + p \rightarrow \pi_0 + p$ im Gebiet niedriger Protonenenergien, II. Laufzeitmessung zur Energiebestimmung", anfertigte.

Im Sommersemester 1968 begann ich meine Promotionsarbeit in Frankfurt.
Meine akademischen Lehrer waren in Bonn Prof. Dr. Paul, Prof. Dr. Rollnik, Prof. Dr. Knop und Prof. Dr. Althoff, in Frankfurt Prof. Dr. Staude, Prof. Dr. Münster, Dr. Haubold, Dr. Seeberg und Dr. Bédeaux.